

Energietransfer in funktionalisierten II-VI-Halbleiternanodrähten und kolloidalen Quantenpunkten

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Uwe Kaiser

aus

Tartlau

Marburg/Lahn, 2014

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität als Dissertation
angenommen am: 17.11.2014
Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfram Heimbrod
Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Johann Parak
Tag der mündlichen Prüfung: 26.11.2014
Hochschulkennziffer 1180

Originaldokument gespeichert auf dem Publikationsserver der
Philipps-Universität Marburg
<http://archiv.ub.uni-marburg.de>



Dieses Werk bzw. Inhalt steht unter einer
Creative Commons
Namensnennung
Keine kommerzielle Nutzung
Weitergabe unter gleichen Bedingungen
3.0 Deutschland Lizenz.

Die vollständige Lizenz finden Sie unter:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Das freie Elektronengas	5
2.2	Elektronen im Festkörper	7
2.3	Elektronen im Halbleiter	8
2.4	Elektronische Anregung im Quantenpunkt	10
2.5	Energietransfer nach Förster	11
3	Durchführung	15
3.1	Zeitaufgelöste Messungen	15
3.2	Mikroskopische zeitaufgelöste Messungen	17
3.3	Auswertung der zeitaufgelösten Spektren	19
3.4	Ramanspektroskopische Messungen	20
3.5	Anregungsspektroskopische Messungen	21
4	Halbleiternanodrähte	23
4.1	Herstellung von ZnS-Nanodrähten	23
4.2	Zeitaufgelöste Messungen an Mn und Tb dotierten ZnS-Nanodrähten .	25
4.2.1	Analyse der Mn- und Tb-Photolumineszenz von ZnS-Nanodrähten	25
4.2.2	Zeitverhalten der Photolumineszenz in Abhängigkeit der Dotierkonzentration	28
4.2.3	Zeitverhalten der Manganlumineszenz in Abhängigkeit der Anregungsintensität	32
4.2.4	Zeitverhalten der Manganlumineszenz in Abhängigkeit der Temperatur	35
4.3	Zeitaufgelöste Untersuchung an einzelnen ZnS-Nanodrähten	37
4.4	Photolumineszenzanregungspektroskopie an terbiumdotierten ZnS-Na- nodrähten	40
4.5	Resonante Ramanspektroskopie an ZnS-Nanodrähten	43
4.5.1	Unpolarisierte Ramanspektroskopie	44
4.5.2	Polarisationsabhängige Ramanspektroskopie	46
4.6	Monte-Carlo-Simulation des Energietransfers in einzelnen Nanodrähten	49
4.6.1	Simulation von schwach dotierten ZnS-Nanodrähten	51
4.6.2	Simulation von stark dotierten ZnS-Nanodrähten	54
4.7	Diskussion der optischen Untersuchungen von Halbleiternanodrähten .	60

5	Energietransferprozesse in Quantenpunktkonjugaten	63
5.1	Herstellung und Charakterisierung der Quantenpunktkonjugate	64
5.1.1	Beschreibung von CdSe/ZnS-Quantenpunkten	64
5.1.2	Herstellung von Goldnanopartikeln	65
5.1.3	Synthese von mangandotierten CdS/ZnS-Quantenpunkten . . .	67
5.1.4	Herstellung eines funktionalisierten Polymers	68
5.1.5	Polymerbeschichtung von Nanopartikeln	69
5.2	Kinetisches Modell unterschiedlicher Quantenpunktkonjugate	71
5.2.1	Kinetische Gleichungen der Quantenpunkte	71
5.2.2	Kinetische Gleichungen der Quantenpunkt-Farbstoffkonjugate .	73
5.3	Farbstoffmoleküle an unterschiedlichen Nanopartikeln	75
5.3.1	Farbstoffmoleküle an Goldnanopartikeln	76
5.3.2	Farbstoffmoleküle an CdSe/ZnS-Quantenpunkten	77
5.3.3	Farbstoffmoleküle an mangandotierten CdS/ZnS-Quantenpunkten	78
5.4	Zeitaufgelöstes Multiplexing mit Quantenpunkten	82
5.4.1	Ausgangssysteme für zeitaufgelöstes Multiplexing	83
5.4.2	Theoretische Betrachtung des zeitaufgelösten Multiplexings . . .	86
5.4.3	Experimentelle Bestimmung der Farbstoffanteile	88
5.4.4	Theoretische Konzentrationsbestimmung mit zeitaufgelöstem Multiplexing	91
5.5	Bestimmung der Anzahl an Farbstoffmolekülen in Quantenpunkt-Farb- stoffkonjugaten	94
5.5.1	Poissonstatistik für die Anzahl an Farbstoffmolekülen	95
5.5.2	Bestimmung der mittleren Anzahl an Farbstoffmolekülen an einem Quantenpunkt	97
5.5.3	Bestimmung der Farbstoffzahl bei Variation der Farbstoffkonzentration	98
5.5.4	Bestimmung der Farbstoffzahl bei Variation des spektralen Überlapp	101
5.6	Diskussion der optischen Untersuchungen an Quantenpunktkonjugaten	104
6	Zusammenfassung	105
7	Summary	109
	Literaturverzeichnis	111
	Abbildungsverzeichnis	118
	Tabellenverzeichnis	121
	Wissenschaftliche Beiträge	125
	Danksagung	129

1 Einleitung

Halbleitermaterialien prägen schon seit einigen Dekaden den technologischen Fortschritt in einer Vielzahl von Lebensbereichen. Dies ist nicht nur auf die Zunahme an computerbasierten Anwendungen zurückzuführen. Halbleiter kommen auch in immer vielfältigeren Bereichen zum Einsatz, wie zum Beispiel der Licht- und Anzeigetechnik oder dem Gebiet der Photovoltaik. Diese Vielseitigkeit liegt zu einem großen Teil darin begründet, dass sich die elektronischen und optischen Eigenschaften von Halbleitermaterialien sehr präzise und umfassend gestalten lassen. So kann die Bandlücke eines Halbleiters, welche für die optischen Eigenschaften von großer Bedeutung ist, über die Komposition der Elemente in einem Bereich von 0 eV bis hin zu einigen eV kontinuierlich kontrolliert werden. Durch das gezielte Einbringen von Fremdatomen im Konzentrationsbereich von einigen ppm kann zusätzlich die Ladungsträgerdichte um mehrere Größenordnungen variiert werden. Dies hat die Entwicklung von integrierten Schaltkreisen Ende der 1950er Jahre ermöglicht, womit der Siegeszug der Halbleitermaterialien begonnen hat. Moderne Computerchips, welche immer noch auf demselben Prinzip beruhen wie zu Beginn der Computerrevolution, sind mittlerweile nicht mehr aus unserem Alltag wegzudenken. So führt die von Moore vermutete Verdopplung der effektiven Leistung etwa alle 2 Jahre [1] zu einem immer größeren Anwendungspotential solcher Chips. Verantwortlich für diese stete Zunahme ist unter anderem die Entwicklung eines Transistors auf Basis einer zweidimensionalen Halbleiternanostruktur in den 1970er Jahren. Mittlerweile ist die Miniaturisierung der Chipherstellung bereits beim nächsten Schritt angelangt. So basieren moderne Transistoren auf eindimensionalen Halbleiternanostrukturen. Diese Dimensionsreduzierung ist nicht nur aufgrund der erhöhten Flächendichte bemerkenswert. Niederdimensionale Halbleiterstrukturen weisen auch neuartige Eigenschaften und Effekte auf, welche in dem Volumenmaterial nicht zu beobachten sind.

Eindimensionale Nanodrähte mit Durchmessern bis zu 100 nm und Längen von einigen Mikrometern finden aufgrund ihrer außerordentlichen Eigenschaften auch außerhalb elektronischer Anwendungsgebiete Verwendung [2]. So gibt es eine Vielzahl von verschiedenen Nanodrähten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Formen, welche sowohl für optische als auch opto-elektronische Anwendungen genutzt werden können. Eine weitere Reduktion der Dimensionalität von Halbleiternanostrukturen führt zu sogenannten Quantenpunkten. Diese Quantenpunkte bestehen nur noch aus einigen tausend Atomen und besitzen einen Durchmesser von wenigen Nanometern. Die Einschränkung der elektronischen Wellenfunktion auf ein so kleines Volumen führt dazu, dass die energetischen Zustände der Elektronen nicht länger quasi-kontinuierlich sind. Es bilden sich diskrete Energieniveaus aus, ähnlich zu jenen Niveaus von Elektronen in einzelnen Atomen. Die energetische Lage dieser Zustände lässt sich dabei über den Durchmesser der Quantenpunkte variieren. Dadurch kann die Bandlücke eines Halbleitermaterials nicht nur über die Komposition, sondern auch über die Größe der Quan-

tenpunkte kontrolliert werden. Die ersten hergestellten Quantenpunktstrukturen waren eingebettete Strukturen, welche mittels Molekularstrahlepitaxie gewachsen wurden [3]. Mittlerweile können aber auch kolloidale Quantenpunkte über selbstorganisiertes Wachstum in organischen Lösungsmitteln synthetisiert werden [4, 5]. Eine anschließende Polymerbeschichtung von diesen Quantenpunkten führt zu ihrer Wasserlöslichkeit, was eine Vielzahl von biologischen Sensoranwendungen ermöglicht.

Speziell Sensorkonzepte, aber auch die opto-elektronischen Eigenschaften von Halbleitern, sind abhängig vom Energietransfer zwischen den elektronischen Zuständen. Befindet sich der Abstand zwischen den relevanten lokalisierten Zuständen im Bereich von einigen Nanometern, so spielen Effekte wie Tunneln oder die Austauschwechselwirkung eine untergeordnete Rolle. Der entscheidende Transfermechanismus in diesem Längenbereich ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Im Rahmen des Dipol-Dipol-Transfers nach Förster [6] können typische Abstände für den Energietransfer von bis zu 10 nm erreicht werden. Dieser resonante Energietransfer (FRET) ist somit der entscheidende Prozess für den elektronischen Transfer im Bereich einiger Nanometer. Die genaue Kenntnis der beteiligten Parameter und deren Auswirkung auf den Energietransfer ist essentiell für das Verständnis und die Entwicklung zukünftiger Anwendungskonzepte. Um solche Energietransferprozesse in Halbleitern zu untersuchen, ist die zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie eine überaus nützliche Methode. Ein kurzer Laserpuls führt zu einer Besetzung der elektronischen Zustände. Die Relaxation in den Grundzustand unter Aussendung von Licht verhält sich dabei proportional zu der Besetzung der Zustände. Durch die Analyse des zeitlichen Abklingens dieser Photolumineszenz lässt sich damit das Besetzungsverhalten von unterschiedlichen Zuständen analysieren, welche aufgrund des Energietransfers in einem Wechselspiel zueinander stehen.

In der vorliegenden Arbeit sollen die optischen Untersuchungen von Halbleiternanodrähten und -quantenpunkten im Hinblick auf den strahlungslosen Energietransfer diskutiert werden. Die Dotierung von ZnS-Nanodrähten mit Mangan respektive Terbium führt zu überaus effektiven Leuchtzentren innerhalb der Drähte. Die Lebensdauer dieser optischen Zentren ist allerdings durch den Energietransfer zu Störstellen innerhalb des Nanodrahts bestimmt, wobei sowohl direkte als auch indirekte Transferprozesse einen entscheidenden Einfluss besitzen. Eine systematische Aufklärung der unterschiedlichen Einflüsse auf diese Transferprozesse ist im Hinblick auf eine Optimierung zukünftiger Anwendungen unabdingbar. Über die quantitative Beschreibung unterschiedlicher Leuchtzentren im Rahmen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist zudem eine Verallgemeinerung der physikalischen Abhängigkeiten möglich. Die Untersuchung und Modellierung des Energietransfers in einzelnen ZnS-Nanodrähten ist dabei von essentieller Bedeutung für die quantitative Bewertung der Ergebnisse.

Strahlungsloser Energietransfer ist stark von der vorliegenden Morphologie abhängig, weshalb nicht nur eindimensionale Nanodrähte, sondern auch quasi nulldimensionale Quantenpunkte untersucht werden sollen. Kolloidale Halbleiterquantenpunkte bilden die Grundlage für eine Vielzahl von FRET-basierten Sensorkonzepten. Dabei spielt sowohl der Energietransfer innerhalb des Quantenpunkts als auch der Transfer vom Quantenpunkt zu daran gebundenen organischen Molekülen eine entscheidende Rolle. Diese organischen Sensormoleküle zeigen meist eine Lumineszenz im sichtbaren Spektralbereich und können aufgrund ihrer selektiven Sensitivität für die Detektion unterschied-

licher Ionen genutzt werden. Die breiten Lumineszenzbanden und ihre entsprechende Abklingzeit von wenigen Nanosekunden erschwert dabei jedoch die Möglichkeit der gleichzeitigen Detektion. Es soll untersucht werden, inwieweit sich der Energietransfer zwischen Quantenpunkt und Sensormolekül nutzen lässt, um die Lumineszenzlebensdauer dieser Moleküle im Bereich mehrere Größenordnungen zu kontrollieren und ihre quantitative Bestimmung zu ermöglichen. Für den Großteil der Anwendungen von funktionalisierten Quantenpunkten ist die genaue Anzahl an Sensormolekülen pro Quantenpunkt von enormer Bedeutung. Aus diesem Grund soll ermittelt werden, inwieweit optische Untersuchungen des Energietransfers sich eigenen einen zuverlässigen Wert für die Anzahl an organischen Molekülen pro Quantenpunkt zu erhalten.

2 Theoretische Grundlagen

Halbleiter unterscheiden sich von anderen Materialien durch ihre besonderen elektronischen Eigenschaften, speziell die Existenz einer Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband macht diese Materialklasse so einzigartig. Um die Eigenschaften von Elektronen in Halbleitern zu verstehen ist es naheliegend das sogenannte freie Elektronengas zu betrachten, welches dem Verhalten von Elektronen in Metallen sehr nahekommt. Eine Berücksichtigung des Potentials der Atomrümpfe auf diese quasi freien Elektronen führt zu einer Änderung des metallischen Charakters. Durch das Potential bilden sich Energielücken in der elektronischen Bandstruktur der Elektronen aus, welche die opto-elektronischen Eigenschaften maßgeblich bestimmen.

Im Folgenden soll eine kurze Herleitung der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern und im speziellen von Halbleitern gegeben werden. Den Ausgangspunkt hierfür bildet das nicht wechselwirkende freie Elektronengas. Für eine ausführliche Betrachtung sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur der Festkörper- [7, 8] und Halbleiterphysik [9] verwiesen an welche die hier aufgeführte Beschreibung angelehnt ist. Anschließend wird ein kurzer Abriss über die elektronischen Niveaus in einem dreidimensionalen Quantentopf nach Woggon [10] gegeben. Diese Niveaus entsprechen denen von Elektronen in idealisierten Quantenpunkten. Es folgt eine Erläuterung des Energietransfers nach Theodor Förster [11, 12], welcher für die vorliegenden Untersuchungen essentiell ist. Dabei wird ebenfalls auf eine Verallgemeinerung des Transfers hinsichtlich seiner Dimensionalität eingegangen [13].

2.1 Das freie Elektronengas

Unter einem freien Elektronengas versteht man Elektronen die weder mit sich selbst wechselwirken, noch ein äußeres Potential erfahren. In einem Atom geht eine starke Anziehung der Kerne auf die Elektronen aus, was zu einer starken Lokalisierung des Elektrons in der Nähe des jeweiligen Atomrumpfs führt. Festkörper bestehen allerdings aus Elementen mit mehreren Elektronen in der Hülle. Vor allem Elektronen nah am positiven Kern führen zu einer starken Abschirmung des Kernpotentials für weiter entfernte Elektronen. Die Valenzelektronen erfahren eben durch diese Abschirmung sogar ein abstoßendes Potential von den eigentlich anziehenden Atomrümpfen. Der gesamte Einfluss der Rumpfatome auf diese Elektronen ist allerdings durch die effektive Abschirmung so gering, dass sich die Elektronen im wesentlichen frei durch den Festkörper bewegen können. Für die meisten Metalle ist es somit möglich die Valenzelektronen eines Atoms in einem Festkörper als ein freies Elektronengas zu betrachten.

Beschränkt man diese freien Elektronen lediglich auf ein Volumen V und vernachlässigt jeglichen Einfluss eines Potentials, so enthält der Hamiltonian \hat{H}_0 lediglich die kinetische

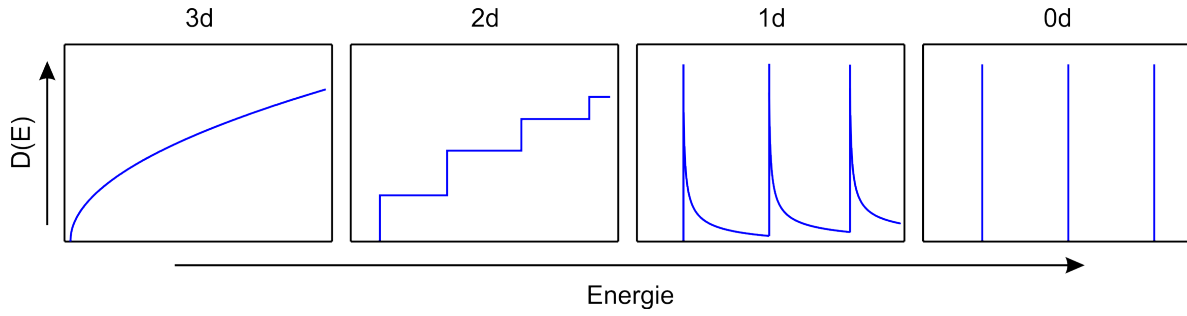


Abb. 2.1: Schema der Zustandsdichte für das freie Elektronengas in unterschiedlichen Dimensionen.

Energie der Elektronen. Diese ist gegeben durch die Masse m der Elektronen und die zweifache Ableitung der Wellenfunktion $\Phi(r)$.

$$\hat{H}_0\Phi(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Phi(r) = E\Phi \quad \text{mit} \quad \Phi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{ikr} \quad (2.1)$$

Der Ansatz ebener Wellen in Gleichung 2.1 für die Beschreibung der elektronischen Wellenfunktion $\Phi(r)$ mit dem Impulsvektor k und dem Ortsvektor r liefert dann folgende Energieeigenwerte:

$$E = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} \quad \text{mit} \quad k_i = \frac{2\pi}{L}n_i \quad \text{und} \quad i = (x, y, z) \quad (2.2)$$

Dabei ist k_i der quantisierte Impuls der Elektronen für die jeweiligen Raumrichtungen x , y und z . Die Quantisierung n_i ($n=1, 2, 3, \dots$) der Eigenwerte folgt aus der Begrenzung der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf einen Würfel mit der Kantenlänge L . In Gleichung 2.2 ist deutlich zu erkennen, dass die elektronische Dispersionsrelation eines freien Elektronengas einen parabolischen Verlauf besitzt. Für die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern ist die Kenntnis des genauen Ortes der Elektronen von zweitrangiger Bedeutung. Entscheidend ist der Impuls und die Energie der Elektronen, wodurch die Beschreibung von Elektronen sich oft auf diese beschränkt. Ein Maß für die Anzahl von Elektronen in einem gewissen Energiebereich ist die sogenannte elektronische Zustandsdichte $D(E)$. Eine hohe Zustandsdichte bedeutet, dass in dem Festkörper eine große Anzahl an Elektronen mit genau dieser Energie vorliegen. Aufgrund der räumlichen Quantisierungsbedingung ist diese Zustandsdichte stark abhängig von der jeweiligen Geometrie der Probe. So ergeben sich für die Zustandsdichten pro Volumen, Fläche und Länge in unterschiedlichen Dimensionen verschiedene Abhängigkeiten.

$$3d : D(E) = \frac{(2m)^{3/2}\sqrt{E}}{2\pi^2\hbar^3} \quad 2d : D(E) = \frac{m}{4\pi\hbar^2} \quad 1d : D(E) = \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (2.3)$$

In Abb. 2.1 ist die Zustandsdichte $D(E)$ für das freie Elektronengas in unterschiedlichen Dimensionen entsprechend Gleichung 2.3 dargestellt. Für zwei- und eindimensionale Systeme ergeben sich die Stufen durch die Besetzung diskreter Niveaus. In nulldimensionalen Systemen ist dies ebenso der Fall. Für solche Quantenpunkte ergeben sich analog zu einem einzelnen Atom diskrete erlaubte Energieniveaus. Dies führt dazu, dass die Zustandsdichte ebenfalls diskrete Niveaus aufweist.

2.2 Elektronen im Festkörper

Im vorherigen Kapitel wurden die Valenzelektronen im Festkörper als ein freies Elektronengas betrachtet. Trotz der enormen Vereinfachung ist dieses Modell in der Lage viele Phänomene wie die spezifische Wärme und die Leitfähigkeit vieler Metalle korrekt zu beschreiben. Dennoch stößt die Betrachtung der Valenzelektronen als freie Elektronen auch an ihre Grenzen. Um den Einfluss der teilweise abgeschirmten Atomrümpfe zu berücksichtigen, wird das Potential $\tilde{V}(r)$ eingeführt. Die Besonderheit dieses Potentials ist, dass es die Periodizität des kristallinen Festkörpers widerspiegelt. Die Translations-symmetrie für die Gittervektoren R führt damit dazu, dass $\tilde{V}(r) = \tilde{V}(r + R)$ gilt. Für die Beschreibung der Elektronen bietet sich weiterhin der Ansatz mit ebenen Wellen an, wobei die Gesamtwellenfunktion jetzt aus einer Summe von ebenen Wellen mit unterschiedlichen Koeffizienten c_k besteht. In Gleichung 2.4 ist das Potential und der Ansatz für die Wellenfunktion gegeben, wobei G die reziproken Gittervektoren bezeichnet.

$$\tilde{V}(r) = \sum_G \tilde{V}_G \times e^{iGr} \quad \text{und} \quad \Phi(r) = \sum_k c_k \times e^{ikr} \quad (2.4)$$

Die Schrödingergleichung für Elektronen in einem periodischen Potential ergibt sich dann wie folgt:

$$\hat{H}\Phi(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \tilde{V}(r) \right] \Phi(r) = E\Phi(r). \quad (2.5)$$

Durch Einsetzen und Umformung erhält man für die Schrödingergleichung im Impulsraum letztlich folgenden Ausdruck:

$$\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right] c_k + \sum_G \tilde{V}_G \times c_{k-G} = 0. \quad (2.6)$$

Dabei spiegelt Gleichung 2.6 besonders die Periodizität des Gitters wieder, da nur Koeffizienten auftreten, welche sich um einen reziproken Gittervektor G voneinander unterscheiden. Die Folge daraus ist, dass sich die Wellenfunktion der Elektronen ebenfalls aus ebenen Wellen zusammensetzt, welche sich nur um einen reziproken Gittervektor unterscheiden. Die Wellenfunktion der Elektronen lässt sich damit Vereinfachen zu der sogenannten Blochwellenfunktion $\Phi_k(r)$:

$$\Phi_k(r) = u_k(r) \times e^{ikr} \quad \text{mit} \quad u_k(r) = \sum_G c_{k-G} \times e^{-iGr} \quad \text{und} \quad u_k(r) = u_k(r + R). \quad (2.7)$$

Es wird deutlich, dass die elektronische Wellenfunktion die selbe Periodizität aufweist wie das Potential der Atomrümpfe im Festkörper. Um den Einfluss des Potentials zu verstehen ist es sinnvoll ein verschwindendes Potential anzunehmen und damit \tilde{V}_G in Gleichung 2.6 Null zu setzen. Dabei soll die periodische Lösung der Wellenfunktion allerdings beibehalten werden. Die Lösungen der Energieeigenwerte werden damit die selbe Periodizität besitzen wie die Wellenfunktion. Dadurch genügt es, sich für den Impuls k auf die erste Brillouin-Zone von $-\pi/2$ bis $+\pi/2$ zu beschränken. Die Lösung der Schrödingergleichung für ein eindimensionales Gitter ist in Abb. 2.1(a) gezeigt. Wie beim freien Elektronengas auch ergeben sich Parabeln im Impulsraum, nur sind diese

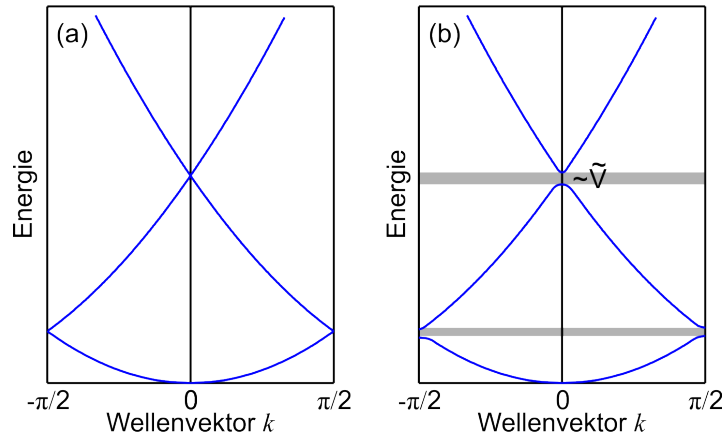


Abb. 2.2: Darstellung einer Lösung der Schrödingergleichung für Elektronen in einem ein-dimensionalen Gitter in der ersten Brillouin-Zone. (a) Periodische Lösungen für ein Gitter ohne Potential. (b) Lösungen für ein Gitter mit einem periodischen Potential \tilde{V}_G . Verbotene Bereiche sind grau unterlegt.

periodisch mit dem Gittervektor G . Betrachtet man nun die Lösungen unter Berücksichtigung eines endlichen Potentials \tilde{V}_G speziell am Rand der Brillouin-Zone, so ergibt sich die Darstellung in Abb. 2.2(b). Die vorher entarteten Lösungen zeigen jetzt eine Aufspaltung am Zonenrand und im Zentrum der Brillouin-Zone. Es bilden sich somit verbotene Energiebereiche, in denen keine erlaubten Lösungen existieren, es ergeben sich die sogenannten Bandlücken. Die Breite dieser verbotenen Bereiche ist dabei proportional zu dem Potential \tilde{V}_G .

2.3 Elektronen im Halbleiter

Die Betrachtung von Elektronen in einem periodischen Potential bildet die Grundlage zum Verständnis von Halbleitern. Wie bereits erläutert wurde, bilden sich aufgrund des Potentials erlaubte und unerlaubte energetische Bereiche aus. Man spricht von erlaubten Bändern und unerlaubten Bandlücken. Diese Bänder spielen eine entscheidende Rolle für die elektronischen Eigenschaften eines Materials. Metalle besitzen teilweise gefüllte Bänder. Das bedeutet, dass bei einer Temperatur von $T = 0\text{ K}$ der höchste besetzte energetische Zustand innerhalb eines Bandes liegt. Man spricht hier auch von der Fermi-Energie E_F . Da ausschließlich teilbesetzte Bänder zum Ladungstransport beitragen, liegt in solch einem Fall ein Leiter vor. Liegt die Fermi-Energie genau am oberen Rand eines Bandes, besitzt der Festkörper also ein vollständig gefülltes Band, so gibt es keine Elektronen, die zum Ladungstransport beitragen können und es liegt ein Isolator vor. Diese Definition von Leiter und Isolator lässt eigentlich keinen Raum für eine weitere Materialklasse. Ist die Bandlücke, welche einen Isolator ausmacht, allerdings klein genug, so können Elektronen thermisch aus dem höchsten besetzten Band in das unterste unbesetzte Band angeregt werden. Diese Anregung aus dem Valenzband in das Leitungsband führt zu einer drastischen Erhöhung der Leitfähigkeit mit der Temperatur. Aufgrund dieser stark veränderlichen Leitfähigkeit spricht man von Halbleitern. Durch

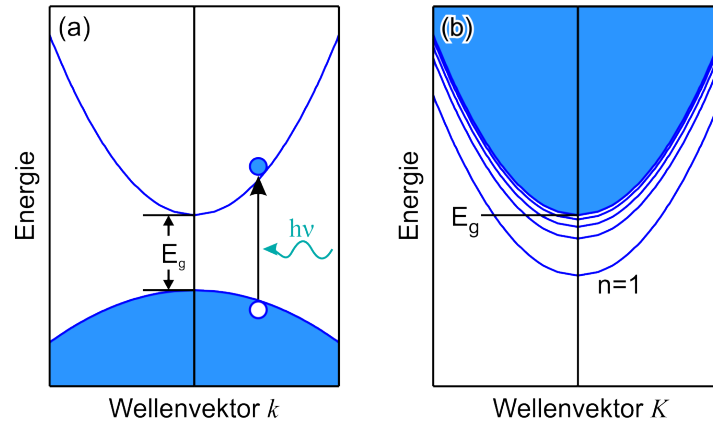


Abb. 2.3: (a) Schematische Darstellung der optischen Anregung eines Elektron-Loch Paares in einem direkten Halbleiter im Ein-Teilchen-Bild. (b) Schematische Darstellung der exzitonischen Zustände im Zwei-Teilchen Bild.

das Einbringen von einer vergleichsweise geringen Anzahl an Fremdatomen in Halbleiter lassen sich zudem die elektronischen Eigenschaften ebenfalls drastisch manipulieren. Da die Bandlücke typischer Halbleitermaterialien im Bereich von wenigen eV liegt, ist es möglich die Elektronen nicht nur thermisch, sondern auch optisch vom Valenzband ins Leitungsband anzuregen. Wird ein Elektron aus einem Band in ein anderes angehoben, so fehlt in dem unteren Band ein Elektron. Da das untere Band jetzt nicht mehr voll besetzt ist, kann es unter anderem auch dem Ladungstransport dienen. Anstatt nun alle Elektronen in dem fast ganz gefüllten Valenzband zu betrachten, beschränkt man sich auf die Beschreibung dieser positiv geladenen Fehlstelle. Man betrachtet also Löcher mit einer positiven Ladung, welche sich in einem fast leeren Band befinden. In Abb. 2.3(a) ist die optische Anregung eines Elektrons in das Leitungsband mit zurückbleibendem Loch im Valenzband gezeigt. Da der Photonenimpuls im Vergleich zum Impulsbereich der ersten Brillouin-Zone verschwindend gering ist, können nur senkrechte Übergänge über eine rein optische Anregung stattfinden. Die gezeigte Bandstruktur stellt einen direkten Halbleiter dar, da das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum am Γ -Punkt bei $k = 0$ liegen. Sind die beiden Bandextrema nicht beim selben k -Wert zu finden, spricht man von einem indirekten Halbleiter. Eine optische Anregung vom Valenzbandmaximum ins Leitungsbandminimum ist dann nur durch die Kopplung mit Phononen zu erreichen.

Der gesamte Einfluss der Atomrümpfe und dem davon ausgehenden Potential auf die Ladungsträger kann durch die Bandstruktur beschrieben werden. Dies führt dazu, dass sowohl die Elektronen als auch die Löcher analog zum freien Elektronengas beschrieben werden können, allerdings erfolgt die Beschreibung mit einer effektiven Masse m_e für Elektronen und m_h für Löcher. Dabei ist diese effektive Masse durch die Krümmung der jeweiligen Bänder im Impulsraum bestimmt.

$$\left(\frac{1}{m_{e/h}} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (2.8)$$

Elektronen und Löcher bewegen sich somit frei durch den Kristall, allerdings mit entsprechend unterschiedlichen Massen. Trifft ein Loch mit eine Elektron zusammen, so

können diese rekombinieren und die ursprünglich eingesetzte Anregungsenergie wird frei. Ähnlich zum Wasserstoffatom kann ein Elektron und ein Loch aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung in einen korrelierten Zustand übergehen. Dieses Elektron-Loch-Paar wird dann Exziton genannt und kann analog zum Wasserstoffatom beschrieben werden. Um dem Einfluss des Kristallgitters Rechnung zu tragen erfolgt die Beschreibung allerdings mit den oben erwähnten effektiven Massen für Elektronen und Löcher. Die Eigenzustände der Exzitonen sind analog zur Rydberg-Formel des Wasserstoffatoms in Gleichung 2.9 gegeben.

$$E_n = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{1}{n^2} \frac{\mu}{m\epsilon_r} R \quad (2.9)$$

$$\text{mit } K = k_e + k_h \quad ; \quad M = m_e + m_h \quad ; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (2.10)$$

Dabei bezeichnet K den Gesamtimpuls von Elektron k_e und Loch k_h , M die Gesamtmasse und μ die reduzierte Masse. R ist dabei bekannte Rydbergkonstante mit 13,6 eV und n gibt die Quantisierung der Zustände an. In Abb. 2.3 sind die exzitonischen Zustände für unterschiedliche n gezeigt. Für $n = \infty$ ergibt sich bei verschwindendem Impuls genau die Bandlückenenergie E_g . Die Ionisation des Exzitons führt zu einer Aufhebung des korrelierten Zustands und das Elektron und das Loch können wieder getrennt voneinander betrachtet werden.

2.4 Elektronische Anregung im Quantenpunkt

Im letzten Kapitel wurde die optische Anregung von Elektronen in ausgedehnten Festkörpern besprochen. Im Folgenden soll darauf eingegangen werden, inwiefern sich die elektronischen Niveaus verändern, wenn die Elektronen und Löcher auf ein sehr kleines Volumen beschränkt sind. Wir sprechen im Folgenden von einem sogenannten Quantenpunkt. Der Einfachheit halber betrachten wir ein System mit parabolischen Bändern in einem direkten Halbleiter bei $k = 0$. Wie bereits erläutert, lassen sich die Elektronen und Löcher dann entsprechenden dem freien Elektronengas mit veränderten effektiven Massen m_e und m_h behandeln. Die Schrödingergleichung für ein Elektron-Loch Paar in einem Potential lautet dann wie folgt:

$$\hat{H}\Phi = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 + V_e(r_e) + V_h(r_h)\Phi = E\Phi. \quad (2.11)$$

Wobei das Potential innerhalb des Quatenpunkts verschwindet und außerhalb unendlich hoch sein soll.

$$V_{e/h} = \begin{cases} 0 & \text{für } r_{e/h} < R \\ \infty & \text{für } r_{e/h} > R \end{cases} \quad (2.12)$$

Da wir hier von einem nicht wechselwirkenden Elektron-Loch-Paar ausgehen, können wir annehmen, dass sich die Gesamtwellenfunktion Φ aus den beiden Wellenfunktionen für Elektronen ϕ^e und Löcher ϕ^h zusammensetzt:

$$\Phi = \phi^e \times \phi^h. \quad (2.13)$$

Die unabhängigen Lösungen für die Wellenfunktion der Löcher und Elektronen ergibt sich damit wie folgt:

$$\phi^{e/h}(r) = Y_{lm} \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{J_l(\chi_{nl} \frac{r}{R})}{J_{l+1}(\chi_{nl})} \quad \text{mit} \quad -l \leq m \leq l; \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.14)$$

Dabei ist J_l durch die Besselfunktionen und Y_{lm} durch die Kugelflächenfunktionen gegeben. Für eine Berechnung der Eigenwerte benötigt man die Randbedingung einer verschwindenden Wellenfunktion am Rand des Quantenpunkts:

$$J_l \left(\chi_{nl} \frac{r}{R} \right) \Big|_{R=r} = 0. \quad (2.15)$$

Damit ergeben sich die Energieeigenwerte für Elektronen und Löcher zu folgendem Ausdruck:

$$E_{nl}^{e/h} = \frac{\hbar^2}{2m_{e/h}} \frac{\chi_{nl}^2}{R^2}. \quad (2.16)$$

Dabei bezeichnet $\chi_{nl}^{e/h}$ die n -te Nullstelle der sphärischen Besselfunktionen. Die gesamte Energieerhöhung für die Erzeugung eines unkorrelierten Elektron-Loch-Paares welche sich durch das sphärische Potential ergibt ist dann gegeben aus der Summer der jeweiligen Energieeigenwerte:

$$\Delta E = E_{nl}^e + E_{nl}^h = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\chi_{nl}^2}{R^2}. \quad (2.17)$$

Hier bezeichnet μ wieder die reduzierte Masse von Elektron und Loch entsprechend Gleichung 2.10. Dieses Ergebnis macht deutlich, welchen Einfluss die Einschränkung von Elektronen auf ein bestimmtes Volumen bezüglich ihrer Energie hat. Analog zum eindimensionalen Potentialtopf, führt eine stärkere Einschränkung und damit ein kleineres R zu einer stärkeren Energieanhebung. Dies hat zur Folge, dass entsprechend die Anregungsenergie für solch ein unkorreliertes Elektron-Loch-Paar durch die Reduzierung von R angehoben wird. Auch wenn die oberen Gleichungen im Prinzip nur für freie und unkorrelierte Elektronen und Löcher gültig sind, lässt sich das Ergebnis auch auf wechselwirkende Teilchen übertragen. Analog findet man eine Energieerhöhung für die exzitonischen Niveaus abhängig vom Radius der jeweiligen Quantenpunkte.

2.5 Energietransfer nach Förster

Strahlungsloser Energietransfer zwischen Leuchtzentren wurde zuerst quantitativ von Theodor Förster beschrieben [14]. Auch wenn sich die Überlegungen dabei auf Leuchtzentren in Form von organischen Molekülen beziehen [6], lässt sich das Konzept auch auf elektronische Anregungen in Halbleitermaterialien übertragen. Dabei wird davon ausgegangen, dass ein angeregter Zustand (Donator) seine Anregungsenergie an ein in der Nähe befindlichen Zustand (Akzeptor) abgeben kann. Unter der Annahme, dass es sich sowohl beim Donator als auch beim Akzeptor um erlaubte Dipol-Übergänge handelt, gelangt man zu einer Abstandsabhängigkeit dieses strahlungslosen Transfers mit

der sechsten Potenz. Die Transferrate k_T in Abhängigkeit des Abstands r kann dann wie folgt ausgedrückt werden:

$$k_T = k_D \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6. \quad (2.18)$$

Dabei ist die k_D die Rekombinationsrate der Anregung am Donator und τ_D entsprechend die strahlende Lebensdauer des Übergangs. Die Größe R_0 ist definiert als der Försterradius. Der Försterradius ist dabei genau der Abstand zwischen Donator und Akzeptor für den die Transferrate k_T und die Rekombinationsrate k_D exakt gleich sind. Für $r = R_0$ ist die Transferwahrscheinlichkeit somit genau 50%. Eine quantenmechanische Betrachtung der Transferwahrscheinlichkeit führt zu folgendem Ausdruck für den Försterradius [15]:

$$R_0^6 = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4\pi n^4} \left(\frac{\epsilon}{\kappa^{1/2} \epsilon_D} \right)^4 \int_0^\infty \frac{E_D(E) \alpha_A(E)}{E^4} dE. \quad (2.19)$$

Dabei ist Q_A ein Maß für die Stärke des angeregten Übergangs des Akzeptors und n ist der Brechungsindex des Mediums. Das Verhältnis von ϵ und ϵ_D gibt die Abschwächung des elektrischen Feldes im Dielektrikum. Im zeitlichen Mittel entspricht die Abschwächung $(\epsilon_D/\epsilon)^2$ der Dielektrizitätskonstanten κ . Dadurch ergibt sich der Ausdruck in der Klammer zu eins. Das Integral gibt den spektralen Überlapp zwischen der Emission des Donators E_D und der Absorption des Akzeptors α_A an.

Will man die Änderung des Zeitverhaltens eines angeregten Donators durch den Energietransfer untersuchen, so muss man den Transfer zu allen möglichen Akzeptoren N im Abstand r_k berücksichtigen. Die Änderung der Besetzung n_D kann dann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{dn_D}{dt} = -\frac{n_D}{\tau_D} - \frac{n_D}{\tau_D} \sum_{k=1}^N \left(\frac{R_0}{r_k} \right)^6. \quad (2.20)$$

Die Lösung dieser Gleichung ergibt sich dann unter der Anfangsbedingung $n_D(0) = 1$ zu folgendem Ausdruck:

$$n_D = \exp \left(- \left[1 + \sum_{k=1}^N \left(\frac{R_0}{r_k} \right)^6 \right] \frac{t}{\tau_D} \right) = \exp \left(-\frac{t}{\tau_D} \right) \times \prod_{k=1}^N \exp \left(- \left(\frac{R_0}{r_k} \right)^6 \frac{t}{\tau_D} \right). \quad (2.21)$$

Vor allem im ersten Teil der Gleichung wird erkennbar, dass ein ursprünglich mono-exponentielles Abklingen eines einzelnen angeregten Donators auch durch den Energietransfer zu unterschiedlichen Akzeptoren weiterhin mono-exponentiell bleibt. In der Regel wird in einem Experiment aber nicht ein einzelner Donator untersucht, sondern ein Ensemble von Donatoren mit statistisch verteilten Akzeptoren. Das Abklingen eines Ensembles von angeregten Donatoren $\langle n_D \rangle$ ergibt sich dann durch die Integration über die statistisch verteilten Abstände zwischen Donator und Akzeptor:

$$\langle n_D \rangle = \exp \left(-\frac{t}{\tau_D} \right) [J(t)]^N \quad \text{mit} \quad J(t) = \int_0^{R_g} \exp \left(-\frac{t}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right) w(R) dR. \quad (2.22)$$

Dabei ist $w(R)dR$ die Verteilungsfunktion der gesamten Akzeptoren N und R_g die makroskopische Ausdehnung der Probe. Die Form der Verteilungsfunktion $w(R)dR$ hängt von der Dimension des jeweiligen Probenvolumens ab:

$$\text{3d: } w(R)dR = \frac{4\pi R^2}{V}dR \quad \text{mit} \quad V = \frac{4\pi R_g^3}{3} \quad (2.23)$$

$$\text{2d: } w(R)dR = \frac{2\pi R}{A}dR \quad \text{mit} \quad A = \pi R_g^2 \quad (2.24)$$

$$\text{1d: } w(R)dR = \frac{2}{L}dR \quad \text{mit} \quad L = R_g. \quad (2.25)$$

Mit Hilfe der Näherung, dass die Probenausdehnung R_g groß gegen den Försterradius R_0 ist und auch die Akzeptorzahl N als sehr groß angenommen werden kann, führt eine Entwicklung des Integrals zu folgendem allgemeinen Ausdruck für das zeitliche Besetzungsverhalten eines Ensembles von Donatoren:

$$\langle n_D \rangle = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \exp\left[-\alpha n_A^D R_0^D \left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{D/6}\right]. \quad (2.26)$$

Dabei ist n_A die eindimensionale Liniendichte der Akzeptoren und D die Dimensionalität der Anordnung von Donatoren und Akzeptoren, also der vorliegenden Probengeometrie. Der Vorfaktor α ist abhängig von der jeweiligen Dimension und ist durch die Gamma-Funktion gegeben:

$$\alpha = \Gamma\left(1 - \frac{D}{6}\right). \quad (2.27)$$

In Gleichung 2.26 wird deutlich, dass eine Verteilung von Akzeptoren und Donatoren zu einem nicht exponentiellen Besetzungsverhalten der Donatoren führt. Jeder einzelne Donator zeigt zwar ein mono-exponentielles Abklingen, aufgrund der unterschiedlichen Akzeptorverteilung ist die Abklingkonstante aber für jeden Donator eine andere und so zeigt die Gesamtheit der Donatoren ein komplexeres Abklingen der Besetzung.

Die ursprüngliche Herleitung der Gleichungen bezieht sich auf unterschiedliche Farbstoffmoleküle, welche als Donatoren und Akzeptoren fungieren, das Modell und auch die verwendeten Gleichungen sind allerdings nicht auf solche Leuchtzentren beschränkt. So kann das Förstermodell auch dazu verwendet werden das Abklingverhalten von Leuchtzentren innerhalb eines Kristalls zu beschreiben. Die Leuchtzentren können dabei ihre Anregungsenergie an Defekte oder andere Störstellen abgeben, welche im Folgenden als Killerzentren bezeichnet werden, da sie zu einer Reduzierung der Gesamtlumineszenz führen. Die Liniendichte der Akzeptoren n_A wird in Gleichung 2.26 durch die effektive Killerdichte n_{eff} ersetzt. Für hohe Konzentrationen und damit geringe Abstände zwischen den jeweiligen Donatoren muss auch der Transfer zwischen zwei benachbarten Donatoren berücksichtigt werden. Sofern der spektrale Überlapp zwischen der Emission und der Absorption eines Donators nicht verschwindet ist es möglich, dass ein angeregter Donator seine Energie an einen benachbarten Donator abgeben kann. Diese Migration der Anregung zwischen den Donatoren würde in Abwesenheit von Akzeptoren zu keiner Veränderung der zeitlichen Besetzung führen und ein mono-exponentielles Abklingen zeigen. Bei vorhandenen Killerzentren führt eine Migration über die Donatoren allerdings zu einem schnelleren Abklingen der Besetzung als ohne Migration. Dies liegt

daran, dass der Energietransfer von einem Donator zu einem weit entfernten Killerzentrum weitaus effektiver wird wenn dieser über andere unbesetzte Donatoren vermittelt wird. Um diesen Effekt zu berücksichtigen wird in Gleichung 2.26 die strahlende Lebensdauer τ_D im zweiten Exponenten durch die empirische Migrationszeit τ_{migr} ersetzt [16]. Der Wert für die Migrationszeit ist dabei kleiner je höher die Konzentration an Donatoren ist. Für sehr geringe Donatorkonzentrationen und damit große Abstände zwischen den Donatoren, kann die Migration vernachlässigt werden und τ_{migr} besitzt den selben Wert wie die strahlenden Donatorlebenszeit τ_D .

$$\langle n_D \rangle = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \exp\left(-\alpha n_{\text{eff}}^D R_0^D \left(\frac{t}{\tau_{\text{migr}}}\right)^{D/6}\right) \quad (2.28)$$

In Gl. 2.28 ist die modifizierte Version des ursprünglichen Förstemodells für den Energietransfer zwischen Donatoren und statistisch verteilten Killerzentren gezeigt. Dabei ist sowohl die Dimensionalität des Probenvolumens als auch der Effekt der Migration für hohe Donatorkonzentrationen berücksichtigt.

3 Durchführung

Im folgenden Kapitel soll ein kurzer Überblick über die verwendeten experimentellen Methoden gegeben werden. Dabei ist nicht nur der experimentelle Messaufbau für die zeitaufgelöste Messung der Photolumineszenz (PL) erläutert, sondern es wird auch auf die Vorgehensweise bei der Auswertung der gewonnenen Spektren eingegangen. Für die zeitaufgelösten Messungen an einzelnen Nanodrähten wird ein mikroskopischer Aufbau verwendet, welcher im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und realisiert wurde. Dabei ist vor allem die optische Kontrolle der einzelnen Nanodrähte wichtig, welche nur über den verwendeten Spektrographen zu erreichen ist. Zusätzlich zu den zeitaufgelösten Untersuchungen werden auch raman-spektroskopische Untersuchungen an einzelnen Nanodrähten diskutiert. Hierfür wurde ein kommerziell erhältliches System an der *University of Bath* verwendet, welches ebenfalls kurz erläutert wird. Für die Untersuchung der Anregungspfade von unterschiedlichen Zustände wird die Photolumineszenzanregungsspektroskopie (PLE) verwendet. Eine kurze Beschreibung dieses experimentellen Aufbaus und der grundsätzlichen Funktionsweise wird ebenfalls gegeben.

3.1 Zeitaufgelöste Messungen

In Abb. 3.1 ist der verwendete experimentelle Messaufbau für die zeitaufgelösten spektroskopischen Untersuchungen dargestellt. Es folgt eine Erklärung zur prinzipiellen Funktionsweise, wobei eine kurze Erläuterung der mit Ziffern gekennzeichneten Bauteile gegeben wird. Als Anregungsquelle dient ein mit 10 Hz gepulster Nd:YAG Laser (1) mit einer zeitlichen Halbwertsbreite von 3 ns. Durch den Einsatz von Kalium-Dideuteriumphosphat-Kristallen (KD_2PO_4) können, aufgrund von optisch nichtlinearen Prozessen höhere Harmonische der Grundwellenlänge von 1064 nm erzeugt werden [17, 18]. Es stehen durch den Einsatz von unterschiedlichen Vervielfachermodulen die Wellenlängen 1064, 532, 355 und 266 nm als Anregungswellenlängen zur Verfügung. Dies entspricht den Energien 1,17, 2,33, 3,49 und 4,66 eV. Der Großteil der Messungen wird mit einer Anregungswellenlänge von 532 oder 355 nm durchgeführt. Die hohe Ausgangsleistung von einigen Millijoule pro Puls wird durch das Einbringen von Glaspättchen (2) in den Strahlengang reduziert. Über ein nachfolgendes Prisma (3) und den zusätzlichen Einsatz einer Lochblende (4) werden Laserwellenlängen herausgefiltert, welche nicht zur Anregung dienen sollen. Mit dielektrischen Laserspiegeln (5) wird das Laserlicht durch eine weitere Lochblende und anschließend auf die Probe gerichtet. Für die Messungen an den Nanodrähten wurde die Variante des Aufbaus (6a) verwendet. Hierbei ist die Probe von gasförmigem Helium umgeben und befindet sich im inneren eines Badkryostaten der Firma Oxford. Die Proben temperatur in dem Kryostaten kann zwischen 5 und 300 K variiert werden. Die Laseranregung der Proben wird dabei unter einem möglichst flachen Winkel durchgeführt – um Streulicht zu minimieren – und die

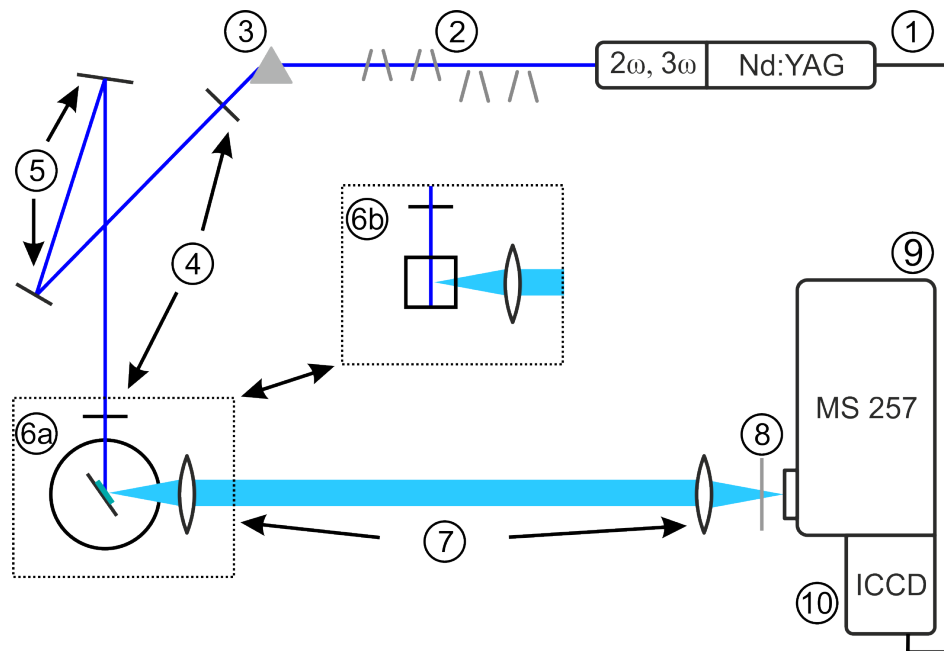


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Messaufbaus für die zeitaufgelösten Messungen an Nanodrähten und Quantenpunkten. Der grundlegende Aufbau besteht aus folgenden Elementen: Nd:YAG Laser (1), Abschwächungsgläser (2), Prisma (3), Lochblende (4), Laserspiegel (5), Badkryostat mit Probenhaltern (6a), Fluoreszenzküvette (6b), Linse (7), Kantenfilter (8), Spektrometer (9), Intensivierte CCD (10).

Lumineszenz anschließend mit einer Quarzlinse (7) kollimiert.

Für die Messung der kolloidalen Quantenpunkte in flüssiger Lösung wird die Variante (6b) des Messaufbaus verwendet. Hierbei wird etwa 100 μL der Probenlösung in eine Micro-Küvette der Firma Brand aus UV durchlässigem Kunststoff oder in eine Quarzküvette der Firma Hellma Analytics gebracht. Die Lumineszenz der Probe wird senkrecht zur Anregungsrichtung mit einer Quarzlinse (7) kollimiert.

Die kollimierte Lumineszenz der Probe wird durch eine weitere Quarzlinse, mit der selben Brennweite wie die erste Linse, auf den Eintrittspalt des Spektrometers fokussiert. Vor dem Spektrometer befindet sich entsprechend der Anregungswellenlänge ein passender Langpassfilter (8) um störendes Streulicht des Lasers herauszufiltern. Bei dem verwendeten Spektrometer (9) MS257TM der Firma Newport handelt es sich um einen abbildenden Spektrographen in Czerny-Turner Konfiguration mit einem optischen Weg von 250 mm. Der Eintrittspalt des Spektrometers kann kontinuierlich zwischen 4 μm und 2 mm variiert werden. Es stehen vier verschiedene optische Gitter zur Verfügung, wobei zwei der Gitter 300 l/mm besitzen und jeweils eine Blazewellenlänge von 300 und 500 nm aufweisen. Die anderen zur Verfügung stehende Gitter besitzen eine höhere Strichzahl von 600 l/mm und sind auf die Wellenlängen 400 und 750 nm optimiert. Am Austritt des Spektrometers befindet sich eine iStar720 *intensified charged coupled device* (ICCD) (10) der Firma Andor Technology. Die ICCD ist mit dem Laser synchronisiert und kann zu beliebigen Zeiten nach dem Aussenden des Laserpulses belichtet werden. Der Zeitpunkt der Belichtung kann auf 1 ns genau gewählt werden, wobei die

Belichtungszeit der ICCD zwischen 4 ns und 100 ms gewählt werden kann. Mit dem hier beschriebenen Messaufbau ist es möglich Photolumineszenzlebensdauern von wenigen Nanosekunden bis hin zu einigen Millisekunden zu bestimmen.

3.2 Mikroskopische zeitaufgelöste Messungen

Für die zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen von einzelnen ZnS-Nanodrähten muss der vorhandene Messaufbau (siehe Abb. 3.1) deutlich modifiziert werden. Es muss mit dem Aufbau nicht nur möglich sein sehr geringe Photolumineszenzintensitäten zu detektieren, sondern auch sichergestellt werden, dass einzig die Lumineszenz eines einzelnen Drahts detektiert wird. Dies geschieht über die optische Kontrolle der mehrere Mikrometer langen Nanodrähte. Dafür wird der bestehende Messaufbau unter anderem durch eine Weißlichtquelle und eine weitere CCD ergänzt. Diese Erweiterung ermöglicht ein schnelles Abrastern der Probe und somit eine zuverlässige Vorauswahl von einzelnen Nanodrähten. Der Aufbau funktioniert in dieser Form als ein einfaches Mikroskop zum Betrachten und Auswählen geeigneter Nanodrähte. Die dafür verwendeten Komponenten sind in Abb. 3.2 dargestellt. Auf der anderen Seite lassen sich mit diesem Messaufbau auch zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen an einzelnen Nanodrähten durchführen. In Abb. 3.3 ist der Aufbau für zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen mit den dafür wichtigen Komponenten dargestellt. Im Folgenden sollen die wichtigsten

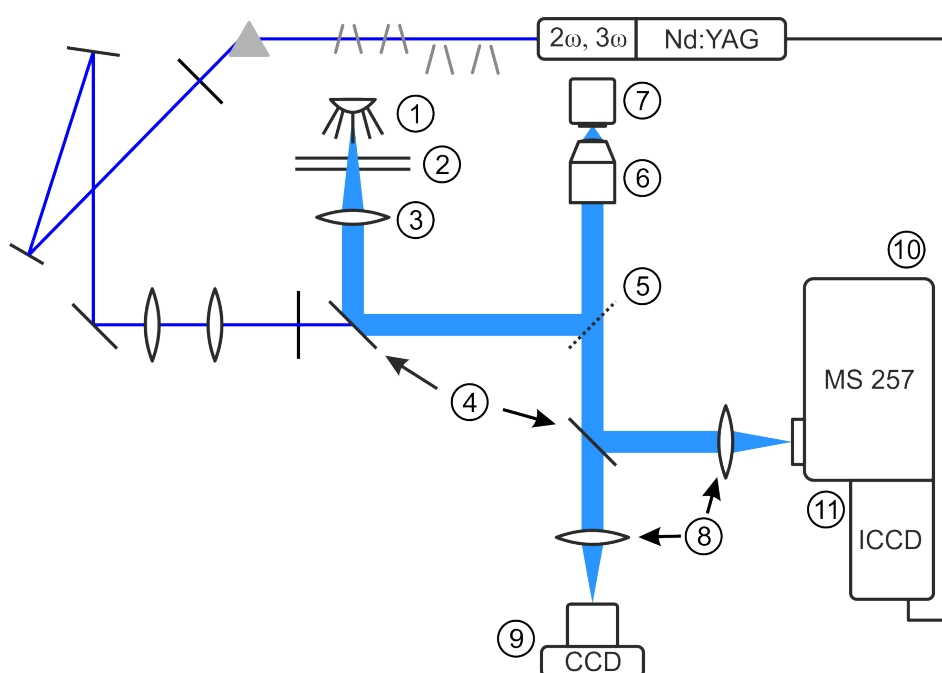


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Aufbaus für die mikroskopische Betrachtung einzelner Nanodrähte. Der grundlegende Aufbau besteht aus folgenden Elementen: Weißlichtquelle (1), Farbfilter (2), Glaslinse (3), Klappspiegel (4), Strahlteiler (5), Mikroskopobjektiv (6), Probenhalter (7), Quarzlinse (8), CCD (9), Spektrometer (10), Intensivierte CCD (11).

Komponenten für den in Abb. 3.2 dargestellten Messaufbau erläutert werden. In dem gezeigten Modus funktioniert der gesamte Aufbau ähnlich einem Mikroskop mit angeschlossener Kamera. Als Beleuchtungsquelle dient eine Kaltlichtlampe (1) dessen Licht durch eine Kombination aus einem optischen Kurzpass und einem Langpass (2) gefiltert wird. Der Wellenlängenbereich der Filter wird dabei so gewählt, dass er der zu untersuchenden Photolumineszenz entspricht, um somit Fehler durch chromatische Aberration zu minimieren. Über eine Glaslinse (3) wird das monochromatische Licht kollimiert und anschließend durch einen Klappspiegel (4) und einen Strahlteiler (5) in das Objektiv (6) geleitet. Bei dem verwendeten Strahlteiler handelt es sich um ein Suprasil Quarzglas der Firma Heraeus. Dies gewährleistet eine hohe Transmission von über 90% bis hin zu 200 nm [19]. Bei dem verwendeten Objektiv handelt es sich um ein CFI Super Plan Fluor Objektiv der Firma Nikon mit 60 facher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0,7. Das Objektiv fokussiert das Licht auf die Probe (7) und sammelt das gestreute Licht wieder auf. Hinter dem Strahlteiler befindet sich ein Klappspiegel (4) der es ermöglicht das Licht entweder durch eine Quarzlinse (8) auf eine astronomische CCD (TSSSI) zu fokussieren, oder durch eine Quarzlinse (8) auf den Eintrittsspalt des Spektrographen (10) zu führen. Die CCD (9) kann mit einer hohen Bildwiederholungsrate ausgelesen werden und eignet sich somit gut für eine schnelle optische Kontrolle der Probe. Über die Verschiebung des Probenhalters (7) kann somit effektiv die gesamte Probenoberfläche untersucht werden, um geeignete einzelne Nanodrähte für weitere Untersuchungen auszuwählen. Ein einzelner Nanodraht kann dann auf den Eintrittsspalt des Spektrographen abgebildet werden. Über die richtige Neigung des Gitters im Spektrographen (10) kann die nullte Ordnung des Beugungsbildes auf die ICCD (10) abgebildet werden. Die Kontrolle des optischen Bildes auf der ICCD gewährleistet, dass bei der zeitaufgelösten Messung ausschließlich die Photolumineszenz dieses einzelnen Nanodrahts untersucht wird. In Abb. 3.3 ist der selbe Messaufbau wie in Abb. 3.2 dargestellt, wobei in der gezeigten Funktionsweise die Photolumineszenz der Probe untersucht werden kann. So wie im Messaufbau für die makroskopischen Photolumineszenzmessungen, welcher in Abb. 3.1 dargestellt ist, dient auch hier ein frequenzvervielfachter Nd:YAG Laser (1) als Anregungsquelle. Eine deutliche Abschwächung der Intensität über Glasplättchen (2) ist hier unerlässlich, da die spätere Fokussierung des Lasers zu sehr hohen Leistungsdichten führt. Über ein Prisma (3) und mehrere dielektrische Spiegel wird der Laserstrahl durch zwei Quarzlinsen (5) geleitet. Die erste der beiden Linsen hat eine Brennweite von 10 cm und die zweite Linse eine entsprechende Brennweite von 5 cm. Die beiden Linsen befinden sich in einem Abstand von 15 cm, was der Summe der jeweiligen Brennweiten entspricht. Diese Anordnung führt zu einer Reduzierung des Strahldurchmessers des Lasers hinter den beiden Linsen, was wiederum zur Folge hat, dass sich die Fokussierungsfläche hinter dem Objektiv (8) vergrößert [20]. Im Anschluss an das Linsenpaar durchläuft der Laserstrahl eine weitere Lochblende (6) und trifft dann auf den Quarzstrahlteiler (7). Über diesen Strahlteiler wird der Laserstrahl durch das oben beschriebene Objektiv (8) auf die Probe (9) fokussiert. Die angeregte Photolumineszenz wird über das Objektiv aufgesammelt und kollimiert. Der Klappspiegel (10) ermöglicht es die Photolumineszenz über Quarzlinsen (11) auf die astronomische CCD (12) oder über den Spektrographen (14) auf die ICCD (15) zu lenken. Durch die in Abb. 3.2 dargestellte Betrachtung der Probe unter Weißlicht, kann gewährleistet werden, dass die untersuchte Photolumineszenz tatsächlich von einem einzelnen Nanodraht stammt.

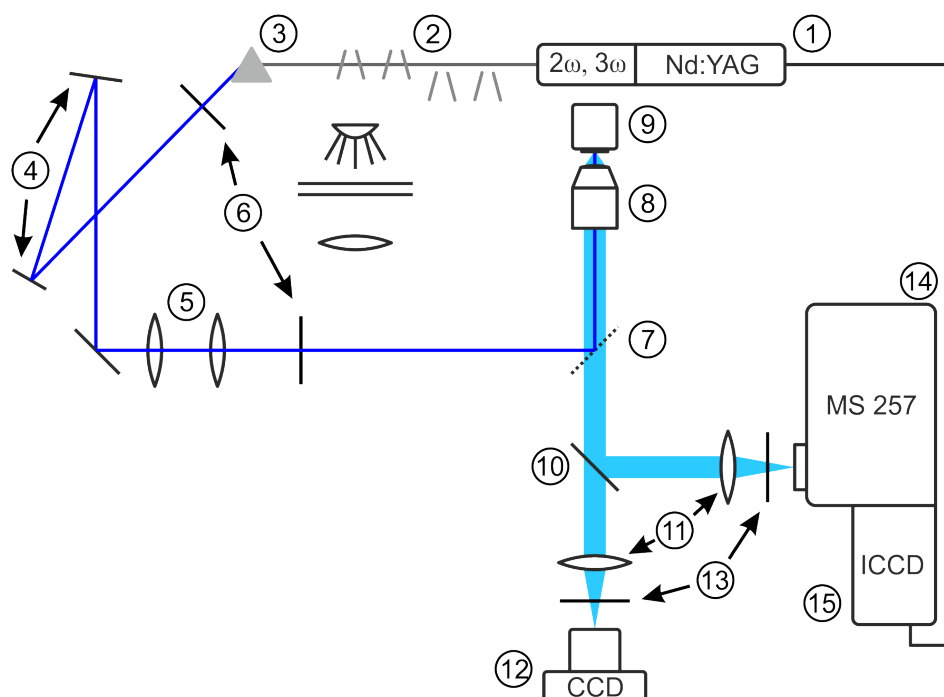


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Aufbaus für die mikroskopischen zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen. Die enthaltenen Elemente sind Folgende: Anregungslaser (1), Abschwächungsgläser (2), Prisma (3), Laserspiegel (4), Linsensystem zur Aufweitung des Laserstrahls (5), Lochblende (6), Strahlteiler (7), Objektiv (8), Probenhalter (9), Klappspiegel (10), Quarzlinsen (11), CCD Kamera (12), Kantenfilter (13), Spektrometer (14), intensivierte CCD (15).

3.3 Auswertung der zeitaufgelösten Spektren

Mit dem in Abb. 3.1 dargestellten Messaufbau lassen sich für unterschiedliche Zeiten nach der Laseranregung Spektren der Photolumineszenz detektieren. Im Folgenden soll anhand solch eines typischen Spektrums in Abb. 3.4(a) die Auswertung und die daraus resultierende Transiente in Abb. 3.4(b) erläutert werden. In Abb. 3.4(a) ist das Spektrum eines Quantenpunkt-Farbstoffkonjugats unter Anregung mit 355 nm dargestellt. Das Spektrum wird zwischen 4 und 8 ns nach der maximalen Laseranregung detektiert. Um eine Transiente der Lumineszenz bei 530 nm zu erhalten, werden mehrere Spektren zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung aufgenommen. Wenn die Lumineszenzbande zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung keine spektrale Verschiebung durchläuft, kann über einen festen spektralen Bereich der Lumineszenzbande summiert werden. In dem hier dargestellten Spektrum wird über die Intensität der Pixel der ICCD zwischen 525 und 540 nm summiert. Wird diese Summation für jedes Spektrum zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung durchgeführt, erhält man das komplette Zeitverhalten der Lumineszenzbande. In Abb. 3.4(b) ist die summierte Lumineszenzintensität gegen die Zeit nach der Anregung durch den Laserpuls aufgetragen. Die Intensität wird dabei am Zeitnullpunkt auf eins normiert, wobei der Zeitnullpunkt dem zeitlichen Maximum der Laserintensität entspricht. Die in Abb. 3.4(b) dargestellten

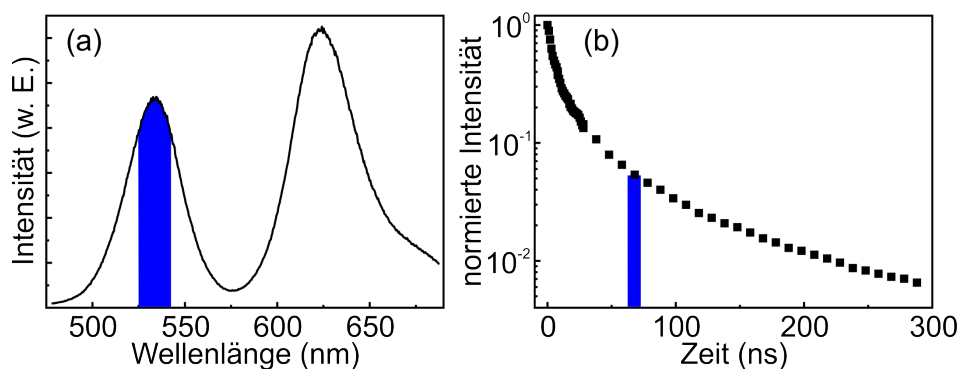


Abb. 3.4: (a) Mit dem zeitaufgelösten Messplatz gewonnenes typisches Spektrum eines Quantenpunkt-Hybrid Systems zwischen 4 und 8 ns nach der Laseranregung. Für eine zeitliche Auswertung wird die Intensität in dem markierten Bereich des Spektrums summiert. (b) Typische Transiente für die summierte Intensität der jeweiligen Spektren zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung. Der markierte Bereich gibt das Zeitintervall für das gewonnene Spektrum wieder. Die dargestellten Datenpunkte liegen jeweils zentral in dem jeweiligen Zeitintervall.

Punkte entsprechen dem Mittelpunkt des zeitlichen Fensters, welches für die Aufnahmen der jeweiligen Spektren verwendet wird. Es ist exemplarisch für den Datenpunkt bei 68 ns der Bereich von 63 bis 73 ns hervorgehoben. Dieser entspricht der Intensität aus einem Spektrum mit 10 ns Belichtungszeit 63 ns nach der Laseranregung. Über die Erhöhung der Belichtungszeit von einigen Nanosekunden bis hin zu Millisekunden ist es möglich die Lumineszenzintensität über viele Größenordnungen zu beobachten. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass das zeitliche Fenster kleiner sein sollte als die Abklingdauer der Lumineszenz. Insbesondere wenn das Abklingen ein nicht-exponentielles Verhalten aufweist führen zu große Belichtungsfenster zu einer Verfälschung der gemessenen Lebensdauern.

3.4 Ramanspektroskopische Messungen

Im Folgenden sollen die Details der ramanspektroskopischen Messungen erläutert werden. Die Messungen wurden am physikalischen Institut der Universität Bath in Großbritannien, unter der Betreuung von Dr. Daniel Wolverson, durchgeführt. Für die Experimente wurde ein kommerziell erhältliches inVia Ramanmikroskop der Firma Renishaw verwendet. Eine schematische Darstellung des experimentellen Messaufbaus ist in Abb. 3.5 dargestellt.

Bei dem verwendeten Aufbau stehen mehrere unterschiedliche Laser als Anregungsquelle zur Verfügung. Es können dabei die Wellenlängen 785, 532 und 325 nm für die Ramanstreuung verwendet werden. Vor allem in Hinblick auf eine resonante Anregung der ZnS-Nanodrähte wurde für den Großteil der Experimente eine Anregung mit 325 nm gewählt. Unmittelbar nach dem Austritt aus dem Laser kann eine $\lambda/2$ -Platte in den Strahlengang gebracht werden. Damit ist es möglich die lineare Polarisation des Laserlichts beliebig zu drehen. Über mehrere Spiegel wird das Laserlicht auf einen Kantenfil-

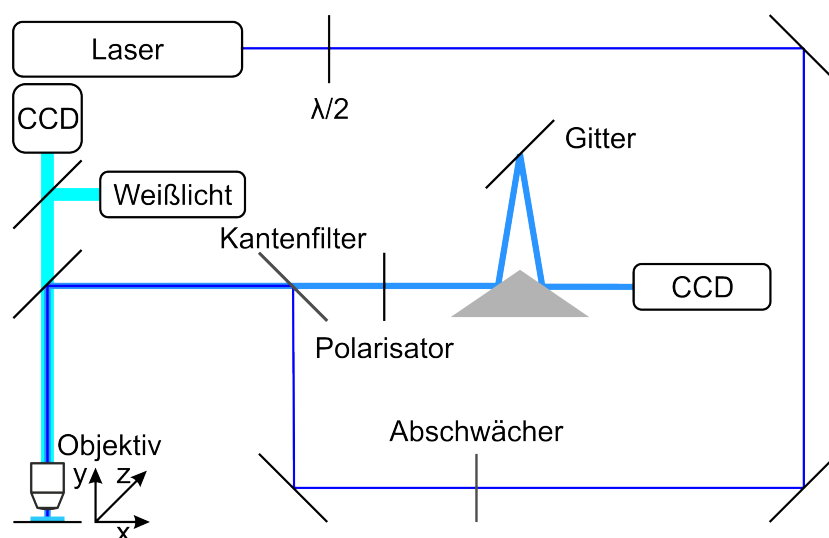


Abb. 3.5: Skizze des inVia Ramanmikroskop Aufbaus an der University of Bath. Eine Erläuterung der einzelnen Bauelemente ist im Text zu finden.

ter gebracht. Zusätzlich können auch noch Abschwächer in den Strahlengang gebracht werden, um die Intensität des Lasers um mehrere Größenordnung zu reduzieren. Das Laserlicht wird vom Kantenfilter reflektiert und anschließend durch ein Objektiv auf die Probenoberfläche fokussiert. Für den UV-Spektralbereich stehen zwei Objektive mit 15 und 40 facher Vergrößerung zur Verfügung. Das an der Probe gestreute Licht wird dann auf den Kantenfilter geleitet, wo nur Licht ab einer relativen reziproken Wellenzahl von 200 cm^{-1} transmittiert wird. Hinter dem Kantenfilter kann optional ein UV-kompatibler Polarisator in den Strahlengang gebracht werden. Über ein Beugungsgitter mit 1200 l/mm wird das gestreute Licht spektral zerlegt und auf eine CCD geleitet. Zusätzlich zum Laserlicht ist es auch möglich, die Probe mit Weißlicht zu bestrahlen und mit Hilfe einer weiteren CCD-Kamera ein Bild der Probenoberfläche aufzunehmen. Der experimentelle Aufbau verfügt zusätzlich über einen automatisierten piezo-elektrisch gesteuerten Probenhalter. Damit ist es möglich die Probenoberfläche mit einer lateralen Auflösung von etwa $2\text{ }\mu\text{m}$ abzurastern. Somit ist es möglich mikroskopisch inhomogene Proben lateral auf das gestreute Licht hin zu untersuchen.

3.5 Anregungsspektroskopische Messungen

Bei der Photolumineszenzanregungsspektroskopie findet bei einer festen Detektionswellenlänge eine Variation der Anregungswellenlänge statt. Dadurch können energetische Niveaus untersucht werden, welche durch eine Absorption bei der Anregungswellenlänge zu einer Photolumineszenz im untersuchten Bereich führen.

In Abb. 3.6 ist eine Skizze des experimentellen Messaufbaus dargestellt, welcher für die PLE-Messungen an den ZnS-Nanodrähten verwendet wurde. Das Licht einer Halogen- oder Xenonlampe (1) wird dabei auf den Eintrittsspalt eines TRIAX 320 Spektrographen (2) von Jobin Yvon fokussiert. Über die Kombination aus den beiden verwendeten

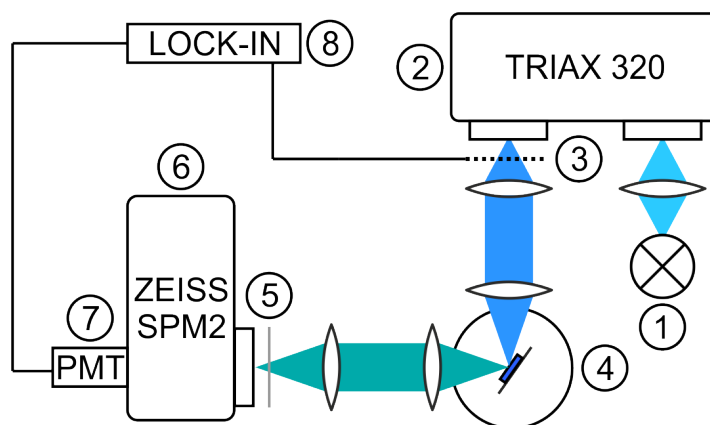


Abb. 3.6: Skizze des verwendeten Aufbaus für PLE- und PL-Messungen.

Lampen und dem Spektrographen lässt sich die Anregungswellenlänge im Bereich von 250 bis 600 nm variieren. Das monochromatische Licht wird anschließend durch einen mechanischen Chopper (3) moduliert und auf die zu untersuchende Probe im Kryostaten (4) fokussiert. Die Probertemperatur kann dabei in dem verwendeten Heliumkryostaten zwischen 10 und 300 K geregelt werden. Die Lumineszenz der angeregten Probe wird über ein Linsensystem auf den Eintrittspalt eines SPM2 Spektrometers (6) der Firma Carl Zeiss Jena fokussiert. Um den Einfluss des Streulichts zu verringern, befindet sich ein optischer Filter (5) vor dem Eintrittspalt des Spektrometers. Am Austrittsspalt des Spektrometers befindet sich ein über Peltier-Elemente gekühlter R943-02 Photomultiplier (7) der Firma Hamamatsu zur Detektion der Lumineszenz in einem Spektralbereich von 160 bis 930 nm. Der Photomultiplier ist zusammen mit dem Chopper (3) an einen SR830 Lock-In Verstärker (8) der Firma Stanford Research Systems angeschlossen. Die Verwendung der Lock-In Technologie führt zu einer erheblichen Reduktion der Streulichtintensität und damit zu einer Erhöhung der Sensitivität des gesamten Aufbaus. Der in Abb. 3.6 gezeigte Messaufbau kann natürlich sowohl für PL- als auch für PLE-Messungen verwendet werden. Für eine einfache PL-Messung wird dabei die Anregung über das erste Spektrometer (2) bestimmt und im Anschluss daran konstant gehalten. Das zweite Spektrometer (6) wird dafür verwendet, den Spektralbereich der Lumineszenz zu untersuchen. Für eine PLE-Messung wird das zweite Spektrometer bei einer festen Position belassen, wobei es sich dabei meist um den hochenergetische Bereich einer PL-Bande handelt, um mit der Anregung möglichst nahe an den emittierenden Zustand zu gelangen. Eine Variation der Anregungsenergie wird über das erste Spektrometer durchgeführt.

4 Halbleiternanodrähte

Aufgrund der fortwährenden Miniaturisierung gewinnen eindimensionale Halbleiternanostrukturen immer mehr an Bedeutung [21]. Selbstorganisierte Wachstumsprozesse führen dabei nicht nur zu Strukturen von hoher Reinheit und Kristallinität [22, 23], sondern sind im Vergleich zu epitaktisch gewachsenen Strukturen auch deutlich kostengünstiger. Halbleiternanodrähte bilden somit einen Grundbaustein für die Entwicklung zukünftiger Bauelemente [24]. So können sie Verwendung finden in lichtemittierenden Dioden [25], Lasern [26] oder Molekülsensoren [27]. Die Dotierung von ZnS-Halbleiternanodrähten mit Mn oder seltenen Erden führt zu sehr effektiven Leuchtzentren, welche sich durch die Übergänge in der d - oder f -Schale der jeweiligen Elemente ergeben [28, 29]. Für eine hohe Quanteneffizienz der Emission ist die Zahl an Störstellen in dem Kristall von entscheidender Bedeutung. Der Energietransfer von einem angeregten Ion zu einer Störstelle kann sehr gut mit einem Dipol-Dipol-Transfer im Rahmen des Förstermodells beschrieben werden [30]. Die Zahl der Störstellen ist allerdings nicht der einzige Aspekt, welcher beim Energietransfer berücksichtigt werden muss. So spielen auch andere Faktoren wie die Ionenkonzentration oder die Temperatur eine wichtige Rolle bei der Effektivität des Transfers.

Um die Allgemeingültigkeit des verwendeten Modells zu prüfen werden ZnS-Nanodrähte jeweils mit Mangan respektive Terbium dotiert. Dabei wird eine Variation der Ionenkonzentration im Bereich von mehreren Größenordnungen vorgenommen und zusätzlich der Einfluss von Anregungsleistung und Temperatur auf das Transferverhalten untersucht. Durch die Realisierung eines mikroskopischen Aufbaus, ist es möglich zeitaufgelöste Messungen an einzelnen ZnS-Nanodrähten durchzuführen und mit den Messungen an einer Vielzahl von Drähten zu vergleichen. Zusätzlich zu der Anpassung mit dem modifizierten Förstermodell wird eine mikroskopische Simulation des Transfers auf Basis der Monte-Carlo-Methode durchgeführt.

4.1 Herstellung von ZnS-Nanodrähten

Das Wachstum der ZnS-Nanodrähte erfolgt in einem Drei-Zonen Ofen über den *Vapor-Liquid-Solid* (VLS) Mechanismus [31]. Die hier untersuchten ZnS-Nanodrähte wurden von Sebastian Geburt und Franziska Riedel in der Arbeitsgruppe von Professor Carsten Ronning in Jena hergestellt und dotiert.

In Abb. 4.1(a) sind die grundlegenden Schritte des Wachstumsprozesses dargestellt. Als Ausgangspunkt dient ein Siliziumsubstrat mit einer etwa 5 nm dicken Goldschicht, wobei das Gold im späteren Wachstumsverlauf als Katalysator dient. Im zweiten Schritt wird das Substrat in einer Argon Schutzgasumgebung auf 870 bis 930 °C erhitzt. Aufgrund der geringen Dicke der Goldschicht bilden sich schon unterhalb der Schmelztem-

peratur von 1064 °C Goldtropfen auf dem Substrat [32]. Die resultierenden Goldtropfen sind etwa 100 nm groß und bestimmen die Größe der ZnS-Nanodrähte [33, 34]. Im nächsten Schritt werden über ein Trägergas die Ausgangsmaterialien Zink und Schwefel über das Substrat geleitet. Zink, Schwefel und Gold bilden eine Legierung, deren eutektische Temperatur unterhalb der Umgebungstemperatur liegt. Durch weitere Zufuhr von Zink und Schwefel wird die Löslichkeitsgrenze dieser Elemente in den Legierungstropfen überschritten und eine Kristallisation von ZnS findet statt. Hierbei ist die Kontaktfläche zwischen Gold und Substrat energetisch bevorzugt und der Kristall beginnt dort ein heterogenes Wachstum [35]. Über die weitere Zufuhr der Ausgangsmaterialien kann somit ein stetiges Wachstum entlang der Hauptachse erreicht werden, wodurch Nanodrähte mit einem Durchmesser von etwa Hundert Nanometer und einer Länge von mehreren Mikrometern entstehen. Über die Temperatur im Ofen als auch über den Partialdruck der Ausgangsmaterialien kann nicht nur der Durchmesser der Nanodrähte verändert werden. Bei einem starken Überangebot von Zink und Schwefel können auch zweidimensionale Strukturen, wie dünne Plättchen, durch den *Vapor-Solid* (VS) Mechanismus gewachsen werden [36].

Das Wachstum mit Hilfe des Goldkatalysators führt zu einer hohen Reinheit der ZnS-Nanodrähte, da eventuelle Verunreinigungen in den Goldtropfen gelöst bleiben und nur das ZnS auskristallisiert. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) Messungen bestätigen, dass jegliche Verunreinigungen in den ZnS-Nanodrähten unterhalb der Nachweisgrenze liegen [37]. Die verwendete Wachstumstemperatur sollte eigentlich zu einer kubischen Kristallstruktur des ZnS führen, da sie unter der Umwandlungstemperatur zu der Wurtzitstruktur liegt. Aufgrund der reduzierten Dimensionalität [38] liegen sowohl die kubische als auch die hexagonale Kristallstruktur in den Nanodrähten vor [39].

Im Anschluss an das Wachstum der Drähte werden diese in der Regel auf ein anderes Siliziumsubstrat transferiert, um Verunreinigungen zu minimieren. Dies geschieht entweder durch das Aufbringen eines Siliziumsubstrats auf die gewachsene Probe [40] oder durch das Lösen der Drähte in Isopropanol in einem Ultraschallbad und anschließendem Auftropfen auf ein neues Substrat. Speziell die erste Methode wird verwendet, um Proben mit einer geringen Drahtdichte zu erhalten, welche sich für mikroskopische Messungen an einzelnen Drähten eignen. In beiden Fällen sind die ZnS-Nanodrähte anschließend liegend und nicht mehr aufrecht auf dem Substrat orientiert, so wie es direkt nach dem Wachstum der Fall ist. Das VLS-Verfahren verhindert durch die katalytische Wirkung des Goldes eine Dotierung während des Wachstums. Jegliche Verunreinigungen, ob gewollte oder nicht gewollte, verbleiben somit in dem Legierungstropfen. Für eine Dotierung mit Mangan oder Terbium wird deshalb eine anschließende Ionenimplantation verwendet. Die Ionenimplantation bietet den Vorteil, dass über den eingestellten Teilchenfluss eine wohl definierte Dotierung stattfindet. In Abb. 4.1(b) ist das typische Dotierungsprofil gezeigt, welches sich aus der Verwendung von unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen ergibt. Es wird deutlich, dass bis zu einer Dicke der Drähte von 300 nm ein homogenes Dotierungsprofil erreicht werden kann. Zu beachten ist hierbei, dass eine homogene Dotierung nur für Drähte erreicht werden kann, die auf dem Substrat liegen, so wie es für die vorher transferierten Drähte der Fall ist. Für die Bestimmung der Ionenkonzentration aus den verwendeten Flussdichten wurde eine

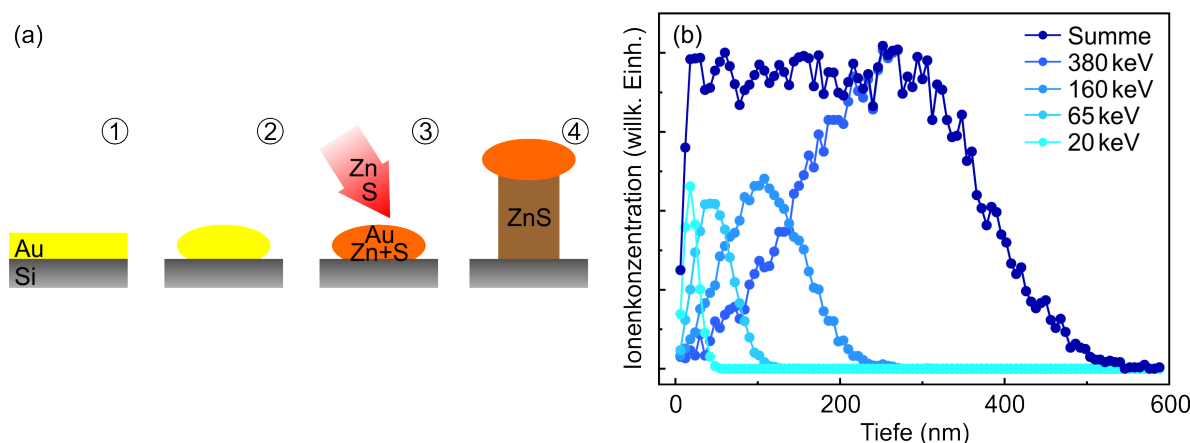


Abb. 4.1: Wachstum und Implantation der ZnS-Nanodrähte. (a) Skizze der einzelnen Schritte des VLS Wachstums der ZnS-Nanodrähte. (b) Implantationsprofil der ZnS-Nanodrähte welches durch Dotierung mittels unterschiedlicher Ionenenergien entsteht.

Simulation nach Ziegler [41] mit dem *The Stopping and Range of Ions in Matter* SRIM-Code verwendet. Wie von Geburt [42] dargelegt, führt ein Vergleich mit der in Jena speziell für Drähte entwickelten *iridiana* Simulation [43] zu einem errechneten Konzentrationsunterschied um bis zu einem Faktor Zwei. Der Grund für diese Abweichung liegt in der Morphologie der Drähte, welche über den SRIM-Code nicht berücksichtigt werden kann. Die hier verwendeten Konzentrationen variieren um mehrere Größenordnungen, womit der relative Fehler deutlich geringer ausfällt, als die hier untersuchten Konzentrationsunterschiede.

Im Anschluss an die Ionenimplantation weisen die ZnS-Nanodrähte eine sehr hohe Anzahl an Defekten auf, welche zu einer deutlichen Reduktion der Bandkantenlumineszenz als auch der Lumineszenz von implantierten Leuchtzentren führt [44]. Aufgrund der hohen Anzahl an eingebrachten Defekten ist eine anschließende Temperaturbehandlung nötig, welche die eingebrachten Defekte ausheilt [45, 46]. Dabei ist darauf zu achten, dass dieses Annealing unter Abwesenheit von Sauerstoff durchzuführen ist, da sonst eine Oxidation des ZnS zu ZnO stattfindet [47]. Es konnte in früheren Arbeiten gezeigt werden, dass ein Annealing unter Vakuum bei 600 °C für 30 min zu einer optimalen Defektreduktion führt [30]. Aus diesem Grund wurden alle Proben im Anschluss an die Implantation dieser Prozedur unterzogen.

4.2 Zeitaufgelöste Messungen an Mn und Tb dotierten ZnS-Nanodrähten

4.2.1 Analyse der Mn- und Tb-Photolumineszenz von ZnS-Nanodrähten

Bevor das Zeitverhalten der PL von mangan- als auch terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten diskutiert werden soll, findet eine genaue Analyse der jeweiligen Lumineszenzspektren statt. In Abb. 4.2(a) und (b) sind jeweils die integrierten PL-Spektren von

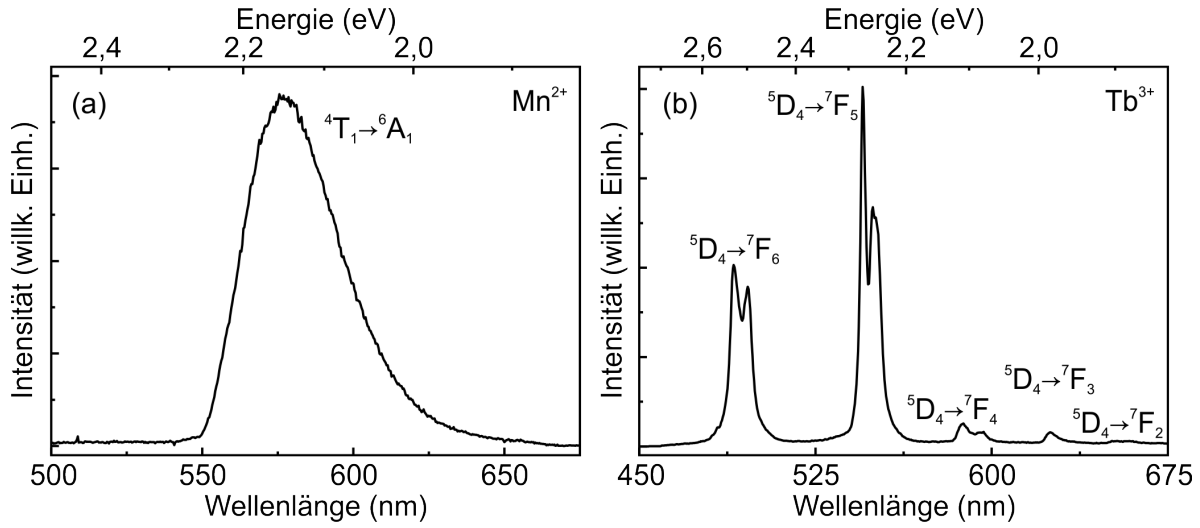


Abb. 4.2: Lumineszenzintensität für dotierte ZnS-Nanodrähte bei 10 K mit einer gepulsten Anregung von 355 nm: (a) Für eine Mangankonzentration von $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-5}$ zwischen 1 und 20 ms nach der Anregung. (b) Für eine Terbiumkonzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ für 10 μs bis 1 ms nach der Anregung.

mangan- respektive terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten dargestellt. Die Spektren wurden mit einer gepulsten 355 nm Anregung bei 10 K aufgenommen, wobei die Lumineszenzintensität über den gesamten Zeitbereich integriert wurde. Für die mangan-dotierten ZnS-Nanodrähte mit einer molaren Dotierkonzentration von $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-5}$ ist deutlich eine breite Bande bei 580 nm zu erkennen. Diese kann dem internen ⁴T₁→⁶A₁ Übergang innerhalb der 3d-Schale des Mn²⁺ Ions auf einem Kationenplatz im ZnS zugeschrieben werden [48]. Eine Anregung mit 355 nm führt zu einer Besetzung von höheren Niveaus innerhalb der d-Schale. Diese können zwar durch Absorptionsmessungen beobachtet werden [49], sind aber aufgrund einer schnellen Relaxation in den niedrigsten angeregten ⁴T₁-Zustand nicht in Photolumineszenzmessungen zu beobachten.

Das integrierte Lumineszenzspektrum der terbiumdotierten ZnS-Nanodrähte mit einer Dotierkonzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ ist in Abb. 4.2(b) dargestellt. Die beobachteten Lumineszenzsignale können den elektronischen Übergängen innerhalb der 4f⁸-Schale zugeschrieben werden [50]. Die Übergänge vom ⁵D₄-Zustand in die niedrigeren ⁷F_J (J=0,...,6) Zustände liegen hierbei im sichtbaren Spektralbereich und sind entsprechend der Literatur zugeordnet [51]. Es ist deutlich eine Aufspaltung der einzelnen Übergänge zu erkennen, welche dem Einfluss des Kristallfelds zugeschrieben werden kann und in der Literatur unter der Stark-Aufspaltung zu finden ist [50]. Eine genaue zeitliche Analyse von einzelnen Niveaus zeigt leichte Unterschiede im Abklingverhalten der jeweiligen Stark-Niveaus. Dies ist durch eine Relaxation innerhalb der aufgespaltenen Zustände zu erklären. Allein für den ⁵D₄→⁷F₅ Übergang bei 550 nm ergeben sich durch die Kristallfeldaufspaltung 38 mögliche Übergänge [52]. Da jedoch die Auflösung der einzelnen Stark-Level nicht möglich ist, wird im Folgenden das Abklingverhalten eines Übergangs mit all seinen aufgespaltenen Niveaus diskutiert. Dies lässt sich dadurch realisieren, dass über den kompletten Spektralbereich eines einzelnen Übergangs integriert wird.

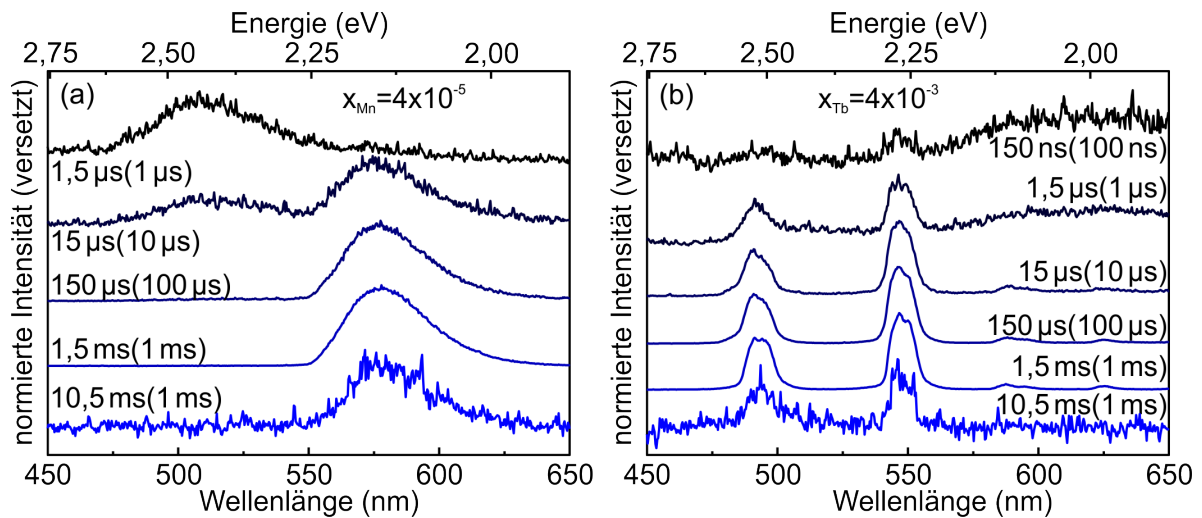


Abb. 4.3: Lumineszenzspektren für mangan- (a) respektive terbiumdotierte (b) ZnS-Nanodrähte bei 10 K zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung. Die Spektren sind jeweils auf das Intensitätsmaximum normiert und vertikal gegeneinander versetzt, wobei die jeweiligen Belichtungszeiten in Klammern angegeben sind.

In Abb. 4.3 sind jeweils die Spektren von mangan- und terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten bei 10 K dargestellt. Die Spektren wurden zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung aufgenommen und sind auf ihr jeweiliges Intensitätsmaximum normiert. Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, wurde zu späten Zeiten nach der Anregung die Belichtungszeit erhöht, was zu einer erhöhten Sensitivität führt. Der Zeitpunkt nach der Anregung und die jeweilige Belichtungszeit sind in Abb. 4.3 angegeben. Sowohl für die Mangan- als auch für die Terbiumlumineszenz ist deutlich, dass sie über mehrere Größenordnung in der Zeit beobachtet werden kann. Zusätzlich wird deutlich, dass keine spektrale Änderung der jeweiligen Banden mit der Zeit auszumachen ist. Die zeitliche Auswertung bei einer festen Wellenlänge ist somit gerechtfertigt. Insbesondere bei der Auswertung der sehr breiten Manganlumineszenzbande reicht eine Beschränkung auf einen kleinen Teil der Bande zur Integration aus. Dies führt zu belastbaren Transienten, selbst wenn andere Lumineszenzbanden in einem ähnlichen Spektralbereich zu finden sind.

Zu kurzen Zeiten nach der Anregung wird das Lumineszenzspektrum der mangandotierten ZnS-Nanodrähte von einer anderen Lumineszenzbande bei 510 nm dominiert (siehe Abb. 4.3(a)). Diese wird in der Literatur entweder auf Zinkfehlstellen [53, 54] zurückgeführt, oder einer Lumineszenz bedingt durch Goldeinbau im ZnS [55] zugesprochen. Da die Nachweisgrenze von EDX-Messungen nicht höher als 0,1 % ist, kann ein geringer Teil des katalytischen Goldes in den ZnS-Nanodrähten einbauen und als tiefe Störstelle zu einer Lumineszenzbande führen [56]. Eine detaillierte zeitliche Untersuchung der Bande bei 510 nm ist an anderer Stelle zu finden [57]. Es soll aber verdeutlicht werden, dass diese Lumineszenzbande eine Auswertung der Manganlumineszenz zu sehr kurzen Zeiten nach der Anregung verhindert. Insbesondere bei geringen Dotierkonzentrationen dominiert diese Störstellenbande das gesamte Lumineszenzspektrum bis zu einigen Mikrosekunden nach der Anregung [57]; für die terbiumdotierten ZnS-Nanodrähte gilt dies

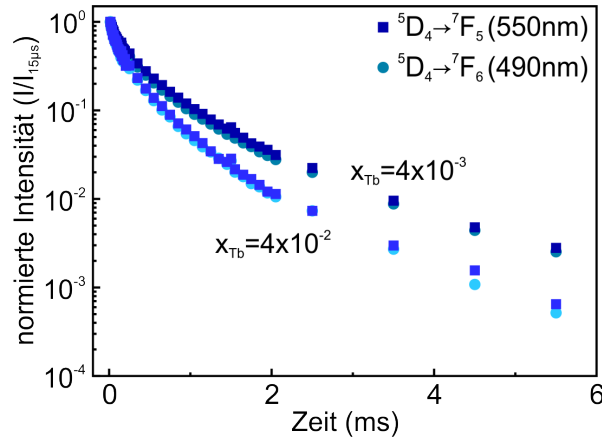


Abb. 4.4: Abklingverhalten unterschiedlicher Terbiümübergänge von terbiümdotierten ZnS-Nanodrähten bei 10 K. Dargestellt sind die Transienten des ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ und ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ Übergangs für unterschiedliche Terbiümkonzentrationen.

in ähnlicher Weise. So dominiert hier zu kurzen Zeiten nach der Anregung eine Lumineszenzbande bei 630 nm das Spektrum. Der Ursprung dieser sehr breiten Lumineszenzbande kann Zinkatomen auf einem Zwischengitterplatz im ZnS-Gitter zugeschrieben werden [58, 59]. Diese PL-Bande zeigt ebenfalls ein deutlich schnelleres Abklingen als die $4f^8$ -Übergänge des Terbiüms in diesem Spektralbereich. Für sehr geringe Terbiümkonzentrationen, welche hier nicht genauer diskutiert werden, dominiert ebenfalls die Störbande bei 520 nm das Photolumineszenzspektrum [60].

4.2.2 Zeitverhalten der Photolumineszenz in Abhängigkeit der Dotierkonzentration

Im Folgenden soll das Abklingverhalten der Mangan- und Terbiümlumineszenz von unterschiedlich stark dotierten ZnS-Nanodrähten untersucht werden. Die terbiümdotierten ZnS-Nanodrähte zeigen, aufgrund der Vielzahl an möglichen Übergängen innerhalb der $4f^8$ -Schale, mehrere scharfe Übergänge im sichtbaren Spektralbereich [50]. Einige dieser Übergänge sind in Abb. 4.2(b) dargestellt und zugeordnet. In den zeitaufgelösten Messungen weisen jedoch nur zwei der Übergänge eine ausreichend hohe Lumineszenzintensität auf, um diese detailliert auf ihr Zeitverhalten hin untersuchen zu können. Dabei handelt es sich um den ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ Übergang bei 490 nm und den ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ Übergang bei 550 nm. In Abb. 4.4(a) sind die PL-Transienten für beide untersuchten Terbiümübergänge für unterschiedlich stark dotierte ZnS-Nanodrähte dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass beide Übergänge ein nicht-exponentielles Abklingverhalten zeigen. Aufgrund des Spin- und Paritätsverbots, zeigen die Übergänge eine lange Lebensdauer bis hin zu mehreren Millisekunden. Eine Aufweichung der eigentlichen Übergangsverbote durch das Kristallfeld und die Coulomb-Wechselwirkung führt letztlich zu der optischen Aktivität der Übergänge [61]. Für den betrachteten Zeitbereich zeigen beide Übergänge ein identisches Abklingverhalten der Lumineszenz für jeweils gleiche Konzentrationen. Aufgrund der geringeren Intensität des ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ Übergangs bei 490 nm, im Vergleich zu bereits diskutierten Störbanden, kann das Abklingverhalten erst ab 15 μ s nach der Anre-

gung ausgewertet werden. Der $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Übergang bei 550 nm hingegen kann aufgrund seiner höheren Intensität ab 1,5 μ s nach der Anregung verlässlich analysiert werden. Die anderen Terbiumübergänge aus dem 5D_4 -Zustand lassen sich nur in einem deutlich kleineren Zeitbereich belastbar auswerten. Innerhalb dieser kleineren Zeitbereiche nach der Anregung zeigen sie ein ähnliches Abklingverhalten [60]. Die Diskussion soll sich im Folgenden somit ausschließlich auf den intensivsten $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Übergang bei 550 nm beschränken.

Abb. 4.5(a) zeigt das Abklingverhalten der Manganlumineszenz für unterschiedlich hohe Dotierkonzentrationen der ZnS-Nanodrähte bei 10 K. Auch hier zeigt sich ein stark nicht-exponentielles Abklingverhalten des $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ Übergangs [62]. Dieser Übergang ist sowohl Dipol- als auch Spinverboten. Die *s,p-d* Hybridisierung und die Spin-Bahn-Wechselwirkung führt zu einer teilweisen Aufhebung dieser Verbote [63]. Letztlich führen diese ursprünglichen Übergangsverbote zu der langen Lebensdauer der Manganlumineszenz. Mit einer Steigerung der Mangankonzentration ist ein deutlich schnelleres Abklingen der Manganlumineszenz zu beobachten. Die Ursache hierfür ist der zunehmende Energietransfer zwischen Manganionen und der daraus resultierende effektive Transfer zu Killerzentren [64].

Die durchgezogenen Linien in Abb. 4.5(a) geben die beste Anpassung nach dem modifizierte Förstermodell wieder, welches in Abschnitt 2.5 ausführlich beschrieben ist. Es findet sich eine sehr gute Übereinstimmung des Modells mit dem tatsächlichen Abklingen für unterschiedliche Konzentrationen. Die strahlende Lebensdauer des Manganübergangs wurde für alle drei Transienten zu $\tau_{Mn} = 2$ ms bestimmt und ist somit in guter Übereinstimmung zu den bekannten Werten in der Literatur [65]. Der Försterradius von 4,85 nm ist aus Experimenten an mangandotierten ZnS-Quantenpunkten bekannt [66]. Der Wert für die Migrationszeit τ_{migr} wurde mit der strahlenden Lebensdauer von 2 ms gleich gesetzt. Der Grund hierfür sind die typischen Abstände von 11 nm zwischen benachbarten Manganionen, welche sich aus einer Konzentration von $x_{Mn} = 4 \times 10^{-5}$ ergeben. Trotz der großen Reichweite der Dipol-Dipol-Wechselwirkung lassen die Abstände den Schluss zu, dass keine Migration innerhalb des Mangansystems stattfindet [67]. Durch Anpassung des Modells lässt sich auch die Killerzentrenkonzentration $n_{eff} = 0,226 \text{ nm}^{-1}$ eindeutig festlegen. Dieser Wert von n_{eff} kann in eine Defektkonzentration von $2,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ umgerechnet werden. Dabei wird angenommen, dass ein Draht mit einem Radius von $r = 50$ nm die oben genannte Defekt-Liniendichte besitzt. Der Quotient aus der Liniendichte n_{eff} und der Querschnittsfläche πr^2 ergibt dann die Volumendichte eines einzelnen Drahts. Die durch Ionenimplantation induzierten Defekte lassen sich zwar sehr effizient durch anschließende Temperaturbehandlung ausheilen [45], dennoch ist dieser Wert erstaunlich gering.

Erklären lässt sich dies mit einem kritischen Blick in das ursprüngliche Förstermodell [6]. Der Parameter n_{eff} gibt die Konzentration der Zustände wieder, zu denen ein strahlungsloser Energietransfer vom angeregten Zustand stattfinden kann. Die oben berechnete Konzentration ist somit nicht die absolute Konzentration an Fehlstellen in den ZnS-Nanodrähten. Es ist lediglich die Konzentration an Fehlstellen, welche als Akzeptoren für den Energietransfer zur Verfügung stehen. Defekte oder Fehlstellen, deren energetisches Niveau oberhalb des Manganübergangs liegen, können nicht als Akzeptor dienen und werden im Rahmen des Modells nicht berücksichtigt, da sie keinen Einfluss

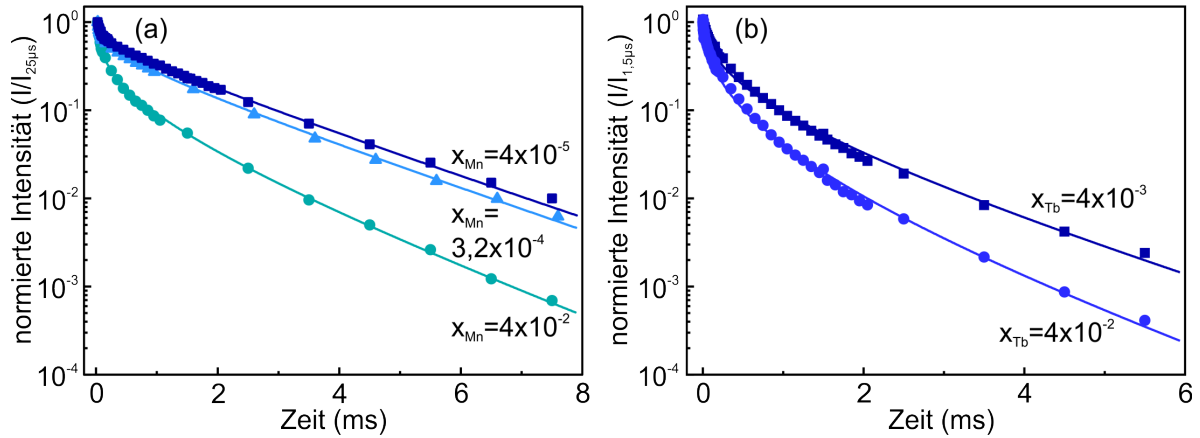


Abb. 4.5: Lumineszenzabklingen von unterschiedlich stark mangan- respektive terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten bei 10 K. Die durchgezogenen Linien geben die Anpassung nach dem modifizierten Förstermodell wieder. (a) Zeitliches Abklingen der Manganlumineszenz für drei unterschiedliche Konzentrationen. (b) Abklingverhalten des $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Übergangs im $4f^8$ Elektronensystem des Terbiums für zwei unterschiedliche Konzentrationen.

auf das Lumineszenzabklingen haben sollten. Aus diesem Grund liegt die tatsächliche Fehlstellenkonzentration aller Wahrscheinlichkeit nach höher als der oben errechnete Wert. Wie in Kapitel 4.2.3 noch ausführlich diskutiert wird, hängt der Wert von n_{eff} zusätzlich von der verwendeten Anregungsleistung ab.

Ebenfalls muss noch erwähnt werden, dass die Umrechnung der eindimensionalen Liniendichte n_{eff} in eine dreidimensionale Defektkonzentration nicht eindeutig ist. Im obigen Fall wurde ein Draht mit einem Radius von 50 nm zu Grunde gelegt und n_{eff} als die Projektion einer tatsächlichen Volumendichte auf einen eindimensionalen Draht betrachtet. Die Umrechnung zwischen der ein- und dreidimensionalen Dichte hängt somit stark vom betrachteten Drahtradius ab. Die allgemeine Umrechnung einer eindimensionalen Dichte auf eine dreidimensionale folgt durch einfaches Potenzieren der Größe n_{eff} . Eine so gewählte Umrechnung resultiert in einer Defektkonzentration von $1,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Im Folgenden ist stets diese Art der Umrechnung gewählt, da sie unabhängig von der jeweiligen Dimensionalität des Transfers eine einheitliche Konzentration liefert. Trotz der absoluten Unbestimmtheit der errechneten Konzentrationen, kann der Parameter n_{eff} dennoch qualitativ als Maß für die tatsächlich vorhandene Defektkonzentration verwendet werden, wie in früheren Arbeiten gezeigt werden konnte [30].

Für die Transiente der ZnS-Nanodrähte mit der geringsten Mangankonzentration von $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-5}$, welche in Abb. 4.5(b) dargestellt ist, ergibt sich eine Dimension des Energietransfers von $d = 1$. Die hier bestimmte Dimensionalität bezieht sich dabei ausschließlich auf die physikalisch relevanten Größen, welche für den Dipol-Dipol-Energietransfer relevant sind. Für diesen Transfer sind die typischen Abstände sowie Längen- und Größenverhältnisse die entscheidenden Parameter. Die geringe Mangan- und Killerzentrenkonzentration resultiert in einem durchschnittlichen Abstand von 11 respektive 7,4 nm. In Zusammenhang mit dem großen Längenverhältnis der Drähte führt dies letztendlich zu einem eindimensionalen Energietransfer entlang der Drahtachse.

Diese Eindimensionalität bleibt auch bei einer erhöhten Mangankonzentration von $x_{\text{Mn}} = 3,2 \times 10^{-4}$ erhalten. Es zeigt sich in Abb. 4.5(a) für $d = 1$ immer noch eine perfekte Übereinstimmung des modifizierten Förstermodells mit den experimentell bestimmten PL-Transienten. Der mittlere Abstand der Manganionen ergibt sich durch eine Konzentration von $x_{\text{Mn}} = 3,2 \times 10^{-4}$ zu 4,7 nm. Unter der Annahme einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Manganionen vergrößert sich die Transferrate somit um mehr als zwei Größenordnungen und kann nicht mehr vernachlässigt werden. Diese Migration innerhalb des Mangansystems führt dazu, dass mehr Manganionen ihre Anregung durch Transfer zu Killerzentren verlieren, auch wenn die absolute Zahl der Killerzentren gleich bleibt [68]. Die erhöhte Konzentration an Manganionen hat somit eine Verringerung der Migrationszeit τ_{migr} zur Folge. Für die mangandotierten ZnS-Nanodrähte mit $x_{\text{Mn}} = 3,2 \times 10^{-4}$ ergibt sich damit eine Migrationszeit von $\tau_{\text{migr}} = 0,73$ ms.

Eine weitere Erhöhung der Mangankonzentration auf $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-2}$ führt zu einem deutlich schnelleren Abklingverhalten der PL im Vergleich zu den beiden niedrigeren Konzentrationen. Verantwortlich für diesen deutlichen Unterschied ist der drastisch verringerte mittlere Manganabstand von etwa 1,1 nm. Die starke Reduktion der typischen Abstände zwischen einzelnen Manganatomen führt zu einer weiteren Verringerungen der Migrationszeit auf $\tau_{\text{migr}} = 0,2$ ms. Die verringerten Manganabstände haben aber noch eine weitere Konsequenz für den Energietransfer. So ist eine Anpassung des modifizierten Förstermodells mit zufriedenstellender Übereinstimmung nicht mit einer Dimensionalität von $d = 1$ zu erreichen, sondern erfordert eine Erhöhung selbiger. Die Morphologie der ZnS-Nanodrähte ist in dem vorliegenden Fall natürlich unverändert. Verantwortlich für die Erhöhung der Dimensionalität ist der effektive Energietransfer zwischen den Manganionen. Angeregte Manganionen besitzen nun viele Transferkanäle in ihrer direkten Umgebung, wodurch der Transfer dem eines dreidimensionalen Festkörpers näher kommt. Das große Verhältnis von Länge zu Dicke der Drähte führt dennoch zu einer Einschränkung des Energietransfers. Letztlich hat dies zur Folge, dass mangandotierte ZnS-Nanodrähte mit einer Konzentration von $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-2}$ einen Energietransfer mit einer Dimensionalität von $d = 1,5$ aufweisen.

Es soll nun untersucht werden, inwieweit sich das modifizierte Förstermodell auf terbiumdotierte ZnS-Nanodrähte übertragen lässt und welche Schlüsse aus den resultierenden Parametern gezogen werden können. In Abb. 4.5(b) sind die Transienten der terbiumdotierten ZnS-Nanodrähte bei 10 K für unterschiedliche Konzentrationen dargestellt. Eine Anpassung des modifizierten Förstermodells an die Transienten liefert eine sehr gute Übereinstimmung. Die strahlende Lebensdauer des Terbiumübergangs im ZnS wurde hier auf 1,8 ms bestimmt. Der ermittelte Wert liegt somit innerhalb dem aus der Literatur bekannten Bereich von 0,5 [69] und 3 ms [70]. Wie im Fall von Mangan zeigt sich auch hier ein schnelleres Abklingen der Lumineszenz für eine höhere Konzentration. Unter der Annahme ähnlicher Defektkonzentrationen resultiert das schnellere Abklingen ebenfalls aus einer erhöhten Energiemigration innerhalb des Terbiumsystems. Die Migrationszeit von $\tau_{\text{migr}} = 0,5$ ms für eine Konzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ reduziert sich bei einer erhöhten Konzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-2}$ auf $\tau_{\text{migr}} = 0,28$ ms. Die scharfen Terbiumübergänge weisen eine recht geringe Stokes-Verschiebung auf, wodurch der spektrale Überlapp zwischen der Emission und der jeweiligen Absorption recht groß

ist. Dies führt dazu, dass die Energiemigration in dem Terbiumsystem recht effektiv ausfällt, was die geringe Migrationszeit erklärt [71].

Diese Werte resultieren aus der Annahme eines Försterradius von 4,85 nm, welcher dem Wert vom Försterradius des Mangan entspricht. Ein anderer Försterradius würde den absoluten Wert von τ_{migr} natürlich beeinflussen, die relative Änderung durch die Konzentrationserhöhung bliebe jedoch bestehen. Interessant ist ein Vergleich von mangan- und terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten mit einer Konzentration von $x = 4 \times 10^{-2}$. Um eine gute Übereinstimmung des Terbiumabklingens mit dem modifizierten Förstermodell zu erhalten, ist eine höhere Dimensionalität nötig als im Falle von mangandotierten ZnS-Nanodrähten mit gleicher Konzentration. Das bedeutet also, dass nominell gleiche Drähte bei gleicher Konzentration einen anderen Charakter des Transfers aufweisen. Im Falle von Terbium ist der Energietransfer weniger stark durch die tatsächliche Morphologie der Drähte bestimmt. Eine Erklärung hierfür liefert der Försterradius, da dieser maßgeblich den Energietransfer und somit auch dessen Dimension bestimmt. Kleine Transferlängen führen zu einer weniger starken Beeinflussung durch die Morphologie der Drähte. Damit kann gefolgert werden, dass der Försterradius im Falle von Terbium kleiner sein muss als der von Mangan. Auch wenn eine genaue Bestimmung des Wertes nicht möglich ist, so lässt sich eine obere Schranke mit $R_0 < 4,85$ nm festlegen.

Analog zu den mangandotierten ZnS-Nanodrähten ist auch im Falle von Terbium ein Einfluss der Konzentration auf den Energietransfer zu beobachten. So ist eine Anpassung für kleinere Terbiumkonzentrationen von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ nur dann zufriedenstellend möglich, wenn zusätzlich zur Migrationszeit auch die Dimensionalität angepasst wird. Eine kleinere Konzentration führt, wie oben bereits erläutert, zu einem stärkeren Einfluss der tatsächlichen Geometrie. Das modifizierte Förstermodell liefert eine Dimensionalität von $d = 1,8$ für beide Terbiumkonzentrationen.

4.2.3 Zeitverhalten der Manganlumineszenz in Abhängigkeit der Anregungsintensität

Um Energietransferprozesse vollständig zu verstehen, müssen diese auch im Hinblick auf unterschiedliche Umgebungsbedingungen untersucht werden. In diesem Kapitel soll hierzu der Einfluss der Anregungsintensität auf das Abklingverhalten der Manganlumineszenz von dotierten ZnS-Nanodrähten bei 10 K untersucht werden. Sich ergebende Unterschiede sollen dann im Rahmen des modifizierten Förstermodells sowohl qualitativ als auch quantitativ erklärt werden.

In Abb. 4.6 sind hierfür die Transienten der Manganlumineszenz für ZnS-Nanodrähte mit einer niedrigen Konzentration von $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-5}$ (a) und einer hohen Konzentration von $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-2}$ (b) dargestellt. Die gezeigten PL-Transienten wurden bei 10 K und einer Anregung mit 355 nm durchgeführt. Ein Vergleich der Spektren zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung zeigt keine spektrale Veränderung mit der Anregungsintensität bezüglich der Form oder der Lage der Manganlumineszenz. Sowohl für die geringe als auch die hohe Mangankonzentration ist deutlich zu erkennen, dass die Lumineszenz für größere Anregungsleistungen langsamer abklingt. Da es sich hierbei um einen reversiblen Effekt handelt, kann eine strukturelle Modifikation der ZnS-Nanodrähte durch die hohe Laserintensität ausgeschlossen werden [72]. Eine Erhöhung

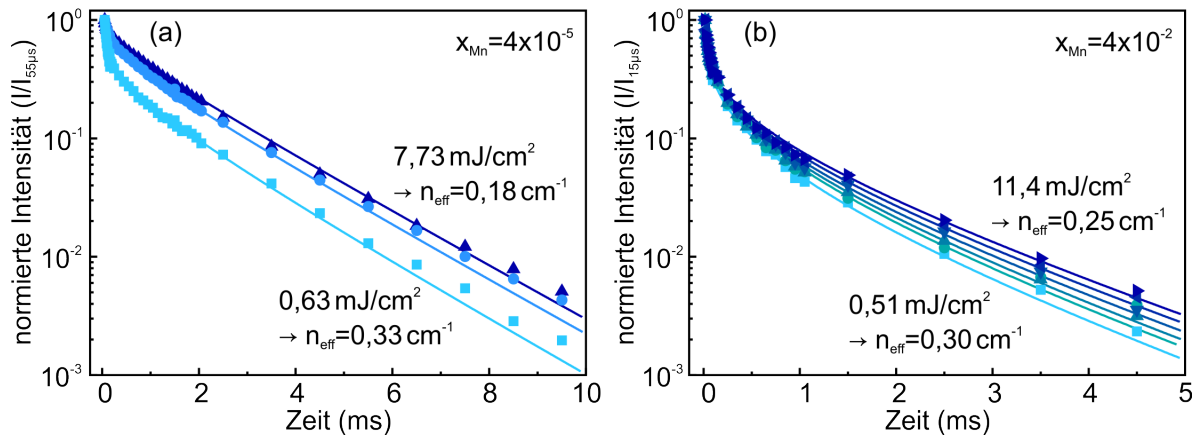


Abb. 4.6: Abklingen der Manganlumineszenz von verschieden stark dotierte ZnS-Nanodrähten für unterschiedliche Anregungsleistungen bei 10 K. Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus der Anpassung nach dem modifizierten Förstermodell, wobei die resultierenden Werte für n_{eff} für ausgewählte Anregungsleistungen ebenfalls angegeben sind.

der Laserintensität kann somit zwei Effekte zur Folge haben. Zum einen kann eine große Anregungsintensität zu einer lokalen Erhöhung der Temperatur führen. Dies kann jedoch ausgeschlossen werden, da eine Erhöhung der Temperatur zu einem schnelleren Abklingen führt, was in Kapitel 4.2.4 ausführlich untersucht wird. Auf der anderen Seite hat eine hohe Anregungsintensität eine größere Anfangsbesetzung zur Folge. Im Fall einer geringen Mangankonzentration von $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-5}$ und daraus resultierenden mittleren Manganabständen von 10 nm spielt die Energiemigration und somit auch die Anfangsbesetzung der Manganionen eine untergeordnete Rolle. In Kapitel 4.6.1 wird gezeigt, dass eine starke Erhöhung der Anfangsbesetzung nur zu einer sehr schwachen Verlangsamung des Manganabklinsens führt. Der deutliche Einfluss der Anregungsintensität in Abb. 4.6(a) lässt sich damit alleine nicht erklären. Eine hohe Anregungsintensität führt jedoch ebenfalls zu einer erhöhten Anfangsbesetzung der Killerzentren. Diese bereits besetzten Killerzentren können nicht mehr als Energieakzeptoren dienen, wodurch sich ihre effektive Zahl und somit auch n_{eff} verringert.

In Abb. 4.6(a) sind zusätzlich zu den Abklingkurven der Manganlumineszenz von niedrig dotierten ZnS-Nanodrähten die entsprechenden Anpassungen nach dem modifizierten Förstermodell gezeigt. Für eine Anpassung wurde einzig der Parameter n_{eff} variiert, wobei die Werte der restlichen Parameter denen aus Abschnitt 4.2.2 entsprechen. Es ist bei einer Intensitätsänderung um über eine Größenordnung eine gute Übereinstimmung zwischen dem modifizierten Förstermodell und den gemessenen Transienten zu erkennen. Die Erhöhung der Anregungsleistung von $0,63 \text{ mJ/cm}^2$ auf $7,7 \text{ mJ/cm}^2$ führt zu einer effektiven Reduzierung der Killerzentren von $3,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf $5,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. In Abb. 4.6(b) sind Transienten für die höher dotierten ZnS-Nanodrähte mit entsprechender Anpassung abgebildet. Auch hier liefert das Modell eine gute Beschreibung des langsameren Abklinsens der Manganlumineszenz für höhere Anregungsdichten. Es fällt allerdings auf, dass der Sättigungseffekt der Killerzentren an den Nanodrähten mit einer Mangankonzentration von $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-3}$ nicht so stark ausgeprägt ist. So ergibt sich für

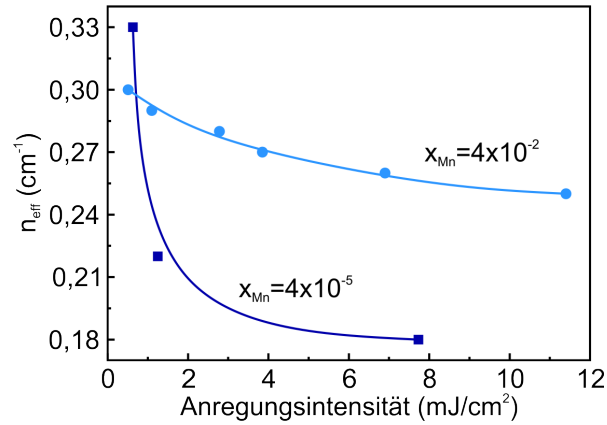


Abb. 4.7: Aus dem modifizierten Förstermodell bestimmte Killerdichte n_{eff} aufgetragen gegen die verwendete Anregungsleistung. Abgebildet sind die Parameter für ZnS-Nanodrähte mit unterschiedlichen Mangankonzentrationen aus Messungen bei 10 K. Die durchgezogenen Linien dienen zur optischen Verdeutlichung des Verlaufs.

eine geringe Anregungsleistung von $0,51 \text{ mJ/cm}^{-2}$ eine effektive Killerzentrenkonzentration von $2,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Eine Anregung mit erhöhter Leistung von $11,4 \text{ mJ/cm}^{-2}$ führt lediglich zu einer effektiven Störstellenkonzentration von $1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

In Abb. 4.7 ist entsprechend der Wert von n_{eff} gegen die verwendete Anregungsleistung für beide Mangankonzentrationen aufgetragen. Dort ist deutlich zu erkennen, dass der Sättigungseffekt für die hohe Mangankonzentration schwächer ausgeprägt ist als bei der kleinen Konzentration. Ein Grund hierfür könnte der Energietransfer zwischen angeregten Manganatomen sein, welcher zu einer sogenannten Aufwärtskonversion (engl: *upconversion*) führt [73]. Dabei überträgt ein angeregtes Manganion als Donator seine Energie an ein benachbartes ebenfalls angeregtes Akzeptor Manganion. Dieses kann aus dem höher angeregten Zustand entweder in den Grundzustand oder wieder in den niedrigsten angeregten Zustand relaxieren. In beiden Fällen resultiert jedoch die ursprüngliche Anregung des Donators nicht in einer strahlenden Rekombination bei 580 nm und somit in einer Reduzierung dieser Lumineszenzintensität. Eine Erhöhung der Anregungsintensität führt natürlich zu einer größeren Zahl an angeregten Manganatomen und somit potentiellen Leuchtzentren. Aufgrund des dadurch ebenfalls zunehmenden Effekts der Aufwärtskonversion führen diese gegenläufigen Prozesse zu einer deutlichen Sättigung der Manganlumineszenz trotz Erhöhung der Anregungsleistung [74]. Agekyan *et al.* [75] konnten an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ zeigen, dass sich das Abklingverhalten der Manganlumineszenz dort ebenfalls nicht signifikant durch Erhöhung der Anregungsintensität verändert. Benachbarte angeregte Manganionen fungieren somit ebenfalls als effektive Killerzentren für die Manganlumineszenz. Dieser Effekt führt letztlich dazu, dass die Sättigung der störstellenbedingten Killerzentren teilweise kompensiert wird. Dadurch lässt sich die schwache Abhängigkeit der Anregungsintensität im Abklingverhalten der Manganlumineszenz für hohe Konzentrationen erklären.

4.2.4 Zeitverhalten der Manganlumineszenz in Abhängigkeit der Temperatur

Im Hinblick auf die Allgemeingültigkeit des Energietransfermodells ist die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit des Transfers unabdingbar. Der Einfluss der Temperatur auf die Charakteristiken des Energietransfers soll anhand des Abklingverhaltens der Manganlumineszenz untersucht werden. Die Transienten von gering dotierten ($x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-5}$) und starkdotierten ($x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-2}$) ZnS-Nanodrähten sollen im Bereich von 10 bis 280 K quantitativ im Rahmen des modifizierten Förstermodells beschrieben werden. Aufgrund der in Kapitel 4.2.3 diskutierten Abhängigkeit von der Anregungsintensität, wurden die hier diskutierten Messungen bei einer konstanten Anregungsleistung von etwa 5 mJ/cm^2 durchgeführt.

In Abb. 4.8 sind die Transienten der Manganlumineszenz in Abhängigkeit der Temperatur für zwei unterschiedliche Mangankonzentrationen dargestellt. Es ist für beide Konzentrationen ein deutlich schnelleres Abklingverhalten für 280 K im Vergleich zu 10 K festzustellen. Das schnellere Abklingen kann qualitativ mit einem effektiveren Energietransfer zu Killerzentren bei höheren Temperaturen erklärt werden. Die in Abb. 4.8(a) gezeigten Kurven entsprechen einer Anpassung des modifizierten Förstermodells an das tatsächliche Abklingen der Manganlumineszenz. Da sich das Zeitverhalten im Bereich von 10 bis 110 K nicht nennenswert ändert wird hier auf eine Darstellung dieses Bereichs verzichtet. Für die Anpassung der Transiente bei 10 K ergeben sich die Parameter $\tau_{\text{Mn}} = \tau_{\text{migr}} = 2 \text{ ms}$, $n_{\text{eff}} = 0,2 \text{ nm}^{-1}$, $d = 1$ und $R_0 = 4,85 \text{ nm}$. Aufgrund der gerechtfertigten Annahme, dass sich die Zahl der Killerzentren mit der Temperatur nicht ändert, wird bei einer Anpassung der Wert für n_{eff} nicht verändert. Ebenfalls konstant gehalten wird der Wert für τ_{migr} , da aufgrund der geringen Mangankonzentration keine Energiemigration zwischen den Manganionen stattfindet.

Der Försterradius R_0 ist als der Abstand zwischen Donator und Akzeptor definiert, in dem die Rate des Energietransfers k_{T} vom Donator zum Akzeptor, der Rate der strahlenden Rekombination des Donators k_{D} entspricht [6]. Dabei gilt eine inverse Abstandsabhängigkeit mit der sechsten Potenz:

$$k_{\text{T}} = \frac{1}{\tau_{\text{D}}} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \Rightarrow k_{\text{T}}(r = R_0) = k_{\text{D}}. \quad (4.1)$$

Die strahlende Lebensdauer des Donators ist gegeben durch τ_{D} . Nach Dexter [15] ist die Transferwahrscheinlichkeit vom Donator zum Akzeptor durch folgende Gleichung gegeben:

$$k_{\text{T}} = \frac{1}{\tau_{\text{D}}} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \propto \int_0^\infty \frac{E_{\text{D}}(E) \alpha_{\text{A}}(E)}{E^4} dE. \quad (4.2)$$

Somit ist die Transferrate und auch R_0^6 proportional zum spektralen Überlapp der Donatoremission E_{D} und der Akzeptorabsorption α_{A} . Bei dem Proportionalitätsfaktor handelt es sich um Naturkonstanten und Faktoren, die als temperaturunabhängig angesehen werden können. Zusätzlich wird angenommen, dass sich die strahlende Rekombinationsrate nicht mit der Temperatur verändert. Allerdings verändert sich die Donatoremission deutlich mit der Temperatur und ähnliches ist für die Absorption des Akzeptors zu vermuten. Hierdurch offenbart sich die Abhängigkeit des Försterradius R_0

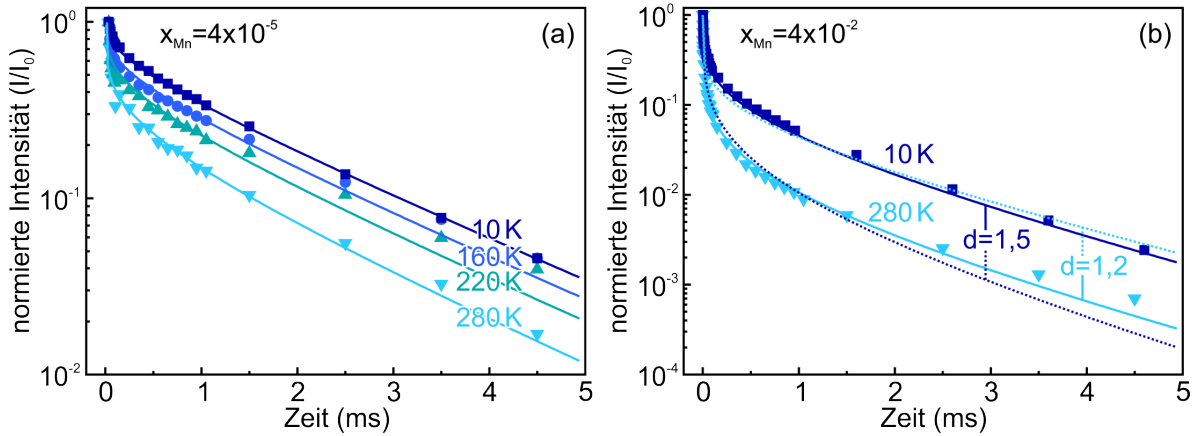


Abb. 4.8: Temperaturabhängiges Abklingverhalten von ZnS:Mn Nanodrähten mit unterschiedlichen Mangankonzentrationen. Die durchgezogenen Linien entsprechen der besten Anpassung nach dem modifizierten Förstermodell. Die gestrichelten Linien in (b) geben die bestmögliche Anpassung mit dem jeweils unveränderten Dimensionalitätsparameter d wieder.

von der Temperatur. Im vorliegenden Fall erhöht sich die Halbwertsbreite der Manganlumineszenz von 31 nm bei 10 K auf 47 nm bei 280 K. Eine Anpassung mit dem modifizierten Förstermodell führt somit zu einer Erhöhung des Försterradius von 4,85 nm bei 10 K auf 5,8 nm bei 160 K, 6,9 nm bei 220 K und 9 nm bei 280 K. In Abb. 4.8(a) sind im mittleren Temperaturbereich zu späten Zeiten nach der Anregung leichte Abweichungen der Transienten vom Modell zu erkennen. Hier ist das tatsächliche Abklingverhalten langsamer als das erwartete. Eine Erklärung für dieses langsamere Abklingen könnte ein Energietransfer von tiefen Zentren zum Mangan sein [76]. Da der spektrale Überlap dieser beiden Banden erst mit steigender Temperatur signifikant zunimmt, spielt der Effekt bei kleinen Temperaturen wohl keine Rolle. Für große Temperaturen ist die Intensität der speisenden Bande vermutlich so stark abgefallen, dass der Effekt hier ebenfalls nicht zum Tragen kommt [77]. In Abb. 4.8(b) finden sich die PL-Transienten für hoch dotierte ZnS:Mn Nanodrähte bei unterschiedlichen Temperaturen. Wie im Fall geringer Mangankonzentrationen ist auch hier ein deutlich schnelleres Abklingverhalten der Photolumineszenz bei Raumtemperatur im Vergleich zu 10 K zu beobachten. Für die Anpassung nach dem modifizierten Förstermodell bei 10 K ergeben sich die Parameter $\tau_{Mn}=2$ ms, $\tau_{migr}=0,2$ ms, $n_{eff}=0,2$ cm $^{-1}$, $R_0=4,85$ nm und eine Dimensionalität von $d=1,5$. Diese Anpassung zeigt die durchgezogene dunkelblaue Kurve in Abb. 4.8(b). Um eine Anpassung der Transiente bei 280 K durchzuführen wurde, wie oben beschrieben, ausschließlich der Försterradius variiert, welcher sich aus einem veränderten spektralen Überlap ergibt. Die gestrichelte dunkelblaue Kurve zeigt die daraus resultierende Anpassung, welche eine nur wenig zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem experimentellen Lumineszenzabklingen liefert. Lässt man allerdings eine Verminderung der Dimensionalität auf $d=1,2$ zu, so ergibt eine gute Übereinstimmung mit der tatsächlichen Transiente, dargestellt durch die durchgezogene hellblaue Linie. Zusätzlich wurde versucht das Abklingverhalten bei 10 K mit $d=1,2$ anzupassen, was anhand der gestrichelten hellblauen Kurve gezeigt ist. Hier liefert die Anpassung nur eine schlech-

te Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Abklingen der Manganlumineszenz. Dies bekräftigt die Annahme, dass sich die Dimensionalität des Energietransfers reduziert, wenn die Temperatur ansteigt. Dieser Effekt beruht natürlich nicht auf einer tatsächlichen Änderung der Morphologie mit erhöhter Umgebungstemperatur. Wie in Kapitel 4.2.2 bereits diskutiert wurde, resultiert die Dimensionalität des Energietransfers aus den für ihn typischen Längenverhältnissen. Die Erhöhung des Försterradius mit steigender Temperatur führt zu einer Reduzierung des Verhältnisses zwischen dem typischen Abstand des Transfers und der Dicke des Drahtes. Dadurch erhöht sich wiederum der Einfluss der tatsächlichen Morphologie auf den Energietransfer, was eine Reduzierung hin zum eindimensionalen Transfer zur Folge hat. Unter der Berücksichtigung der verminderten Dimensionalität ergibt sich der Wert für den Försterradius der hoch dotierten ZnS:Mn Drähte bei 280 K zu 8,3 nm. Dieser ist somit leicht verschieden von dem Wert der niedrig dotierten Drähte. Ein Grund dafür kann die Energiemigration zwischen benachbarten Manganatomen sein. Der mittlere Abstand von 1 nm hat schon bei 10 K einen Wert für die Migrationszeit von $\tau_{\text{migr}} = 0,2$ ms zur Folge. Es ist naheliegend, dass eine Erhöhung der Temperatur ebenfalls den Transfer zwischen Manganionen verbessert und somit zu einer weiteren Reduzierung der Migrationszeit führt. Das selbe Argument lässt sich ebenfalls auf die schwach mangedotierten ZnS-Nanodrähte übertragen. So ist davon auszugehen, dass bei 10 K keine Migration zwischen Manganionen stattfindet [63]. Die starke Verbreiterung der Manganlumineszenz und der entsprechenden Absorptionsbande [78] könnte zu einer deutlichen Erhöhung des spektralen Überlapp führen. Dies hätte zur Folge, dass selbst bei typischen Abständen von 10 nm zwischen den Manganionen ein gewisser Energietransfer zwischen diesen stattfindet. Dadurch würde sich bei Raumtemperatur eine Migrationszeit von unter 2 ms ergeben und bei der Anpassung zu einem kleiner Försterradius R_0 führen. Es lässt sich also festhalten, dass der tatsächliche Försterradius bei Raumtemperatur vermutlich unterhalb dem hier bestimmten Wert liegt.

4.3 Zeitaufgelöste Untersuchung an einzelnen ZnS-Nanodrähten

In den vorangegangenen Kapiteln wurde ausführliche die Allgemeingültigkeit des hier verwendeten modifizierten Förstermodells untersucht. Die qualitativen als auch quantitativen Ergebnisse basierten jedoch alle auf Messungen an einem großen Ensemble von Drähten. Fluktuationen in Länge, Dicke oder gar Dotierkonzentration konnten dabei nicht berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurde ein Aufbau für mikroskopische zeitaufgelöste Messungen an einzelnen ZnS-Nanodrähten realisiert, welcher in Kapitel 3.2 ausführlich dokumentiert ist. Die Messungen an einzelnen dotierten ZnS-Nanodrähten sollte Unterschiede zwischen verschiedenen Drähten offenlegen und ein Maß dafür liefern wie einheitlich die Drähte in Morphologie und Konzentration sind. Zu diesem Zweck wurden zeitaufgelöste mikroskopische Messungen an terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten mit einer Konzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abb. 4.9 finden sich zwei typische Weißlichtaufnahmen solcher Drähte, die mit Hilfe des Aufbaus gemacht wurden. Die Abb. 4.9(a) zeigt die Weißlichtaufnahme eines mikroskopischen Ensembles von ZnS-Nanodrähten. Die Aufnahme wurde mit der herkömmlichen CCD gemacht, welche ausschließlich für eine schnelle Vorauswahl der zu

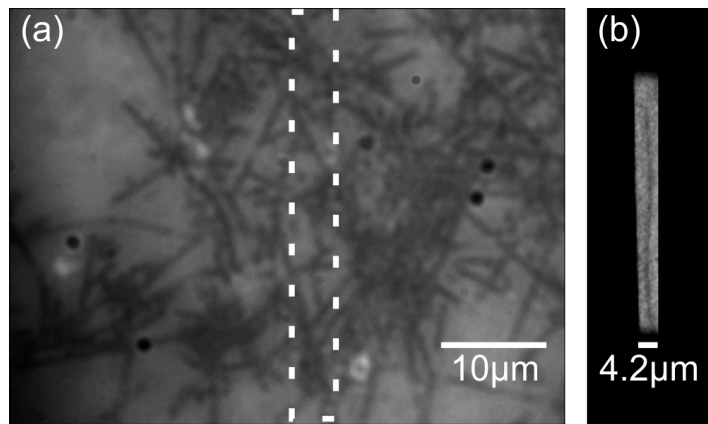


Abb. 4.9: Weißlichtaufnahmen von terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten mit $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$, welche mit dem mikroskopischen Aufbau gemacht wurden. (a) Gezeigt ist die CCD Aufnahme eines mikroskopischen Ensembles. Ebenfalls eingezeichnet ist der für die zeitaufgelöste Messung relevante Bereich des Spalts. (b) Aufnahme eines einzelnen Drahts mit der ICCD in nullter Ordnung des Spektrographen.

untersuchenden Probenstelle dient. Zusätzlich ist in dem Bild der tatsächlich untersuchte Bereich eingezeichnet, welcher sich aus der Spaltöffnung von $300 \mu\text{m} \times 3 \text{ mm}$ ergibt. Bei einer 70-fachen Gesamtvergrößerung des experimentellen Aufbaus ergibt sich die tatsächlich untersuchte Probenfläche zu $4,2 \mu\text{m} \times 42 \mu\text{m}$. Selbst auf diesem relativ kleinen Teil der Probe ist deutlich die inhomogene Verteilung der Drähte auf dem Substrat zu erkennen. So gibt es Teile der Probe, in denen eine sehr hohe Konzentration an Drähten vorherrscht als auch Teile in den einzelnen Drähte zu finden sind.

In Abb. 4.9(b) ist die Aufnahme solch eines einzelnen terbiumdotierten ZnS-Nanodrahts zu sehen. Die dargestellte Aufnahme wurde mit der ICCD in nullter Ordnung des abbildenden Spektrographen gemacht und zeigt einen gleich großen Bereich wie der, der in Abb. 4.9(a) gekennzeichnet ist. Der untersuchte Draht weist eine Länge von etwa $40 \mu\text{m}$ auf. Die genaue Dicke des ZnS-Nanodrahtes kann nicht bestimmt werden, da sie unterhalb des räumlichen Auflösungsvermögens des Messaufbaus liegt. Sowohl die Aufnahme des Ensembles als auch die des einzelnen Nanodrahtes stammen von ein und der selben Probe. Damit kann sichergestellt werden, dass die untersuchten Drähte die identische Behandlung erfahren haben was sowohl Dotierung als auch Temperaturbehandlung angeht. Dies gewährleistet eine gute Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Messungen an verschiedenen Drähten. In Abb. 4.10 sind die Transienten für eine unterschiedliche Anzahl an terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten mit einer Konzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ dargestellt. Die gezeigten Abklingkurven ergeben sich aus einer Analyse des intensiven $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ Übergangs bei 550 nm bei Raumtemperatur. Bei der Messung des makroskopischen Ensembles wurde eine Fläche von etwa $0,5 \text{ mm}^2$ untersucht, was der Analyse von weit mehr als 1000 Nanodrähten entspricht. Die Messungen vom mikroskopischen Ensemble wiederum entspricht der Auswertung von etwa 10 bis 20 Drähten. Das typische Bild eines solchen Ensembles ist in Abb. 4.9(a) gezeigt. Es wurden zudem mikroskopische Ensembles an unterschiedlichen Stellen der Probe untersucht, wobei jedoch alle ein identisches Abklingverhalten der PL zeigen. Die Transiente des einzelnen

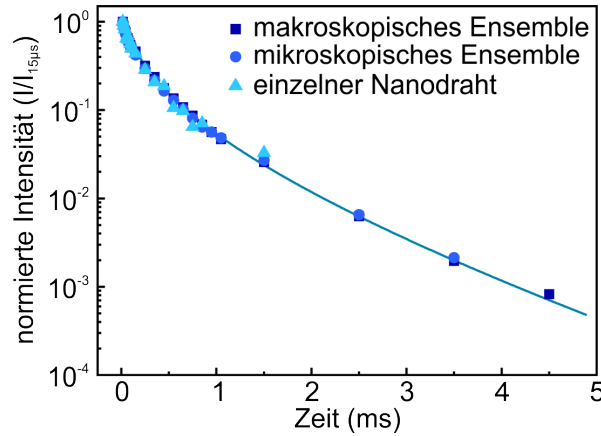


Abb. 4.10: Abklingkurve der Terbiumlumineszenz von dotierten ZnS-Nanodrähten mit einer Konzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ für eine unterschiedliche Anzahl an Drähten. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und es erfolgte eine Auswertung des $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ Übergangs bei 550 nm. Die durchgezogene Linie dient der visuellen Unterstützung.

terbiumdotierten ZnS-Nanodrahts stammt von dem in Abb. 4.9(b) gezeigten Draht. Aufgrund der sehr geringen Photolumineszenzintensität eines einzelnen Drahts im Vergleich zu einem Ensemble, kann das Signal nur über etwa 1,5 Größenordnungen in der Intensität beobachtet werden. Innerhalb dieses Bereichs zeigt das Abklingverhalten keine Unterschiede zwischen einem makroskopischen Ensemble von Drähten und einem mikroskopischen Ensemble. Darüber hinaus resultiert die Messung des Abklingverhaltens der Terbiumlumineszenz eines einzelnen Drahts in der selben Transiente, wie die Messung an unterschiedlichen Ensembles. An mangan-dotierten ZnS-Nanodrähten mit einer Konzentration von $x_{\text{Mn}} = 2,8 \times 10^{-3}$ wurden ebenfalls zeitaufgelöste Messungen an unterschiedlichen mikroskopischen Ensembles durchgeführt. Ein Vergleich dieser führte in allen Fällen zum selben Abklingverhalten der Manganlumineszenz.

Was ist der Grund dafür, dass die Transienten einzelner Drähte denen vieler Drähte entsprechen und welche Konsequenz kann daraus gezogen werden? Der Grund, dass bei gleicher Konzentration kein Unterschied im Abklingverhalten zwischen verschiedenen Drähten zu sehen ist, liegt in der relativ großen Anzahl an Leuchtzentren pro Draht. Für eine Terbiumkonzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ ergibt sich bei einem Nanodraht mit einer Länge von 50 μm und einem Durchmesser zwischen 100 und 300 nm eine Anzahl von 8×10^6 bis 7×10^7 Terbiumatome. Diese hohe Zahl hat zur Folge, dass die leichten Unterschiede in Radius und Länge zwischen einzelnen Drähten keinen Einfluss auf das Zeitverhalten der PL haben. Alle unterschiedlichen Donator-Akzeptor Abstände und Orientierungen sind schon in einem einzelnen Draht zu finden, wodurch sich das Zeitverhalten von zwei leicht unterschiedlichen Drähten nicht voneinander unterscheidet. Es konnte gezeigt werden, dass eine beabsichtigte Veränderung der Morphologie sehr wohl das Zeitverhalten der Manganlumineszenz in ZnS-Nanostrukturen beeinflusst [63]. Dabei handelte es sich jedoch um einen Vergleich von nahezu zweidimensionalen Strukturen und eindimensionalen Nanodrähten.

Die Konsequenzen welche sich aus den mikroskopischen Messungen an einzelnen ZnS-

Nanodrähten ergeben sind nicht zu vernachlässigen. So zeigt sich, dass die Wachstumsparameter für die hier untersuchten Drähte so konstant sind, dass die resultierenden Drähte im Bezug auf den Energietransfer als homogen angesehen werden können. So mag das Ergebnis trivial erscheinen, dass ein einzelner Draht sich wie ein Ensemble von Drähten verhält, die Folgen im Hinblick auf die physikalischen Untersuchungen sind jedoch immens. So lassen sich die deutlich einfacheren Messungen an einem makroskopischen Ensemble auf die physikalischen Prozesse in einem einzelnen Draht übertragen. Dies ist schon im Hinblick auf die tatsächliche Durchführbarkeit von mikroskopischen Messungen ein wichtiger Schritt. Viel wichtiger ist jedoch, dass sich auf dieser Grundlage die makroskopischen Messungen mit der mikroskopischen Beschreibung der physikalischen Prozesse in einem einzelnen Draht vergleichen lassen. Für die mikroskopische Simulation der Transferprozesse in einem einzelnen Nanodraht sei hier auf Kapitel 4.6.1 verwiesen.

4.4 Photolumineszenzanregungspektroskopie an terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten

Um die möglichen Anregungspfade der elektronischen 4f-Zustände in den terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten zu untersuchen, wurden Photolumineszenzanregungsmessungen durchgeführt, welche in Abschnitt 3.5 ausführlich beschrieben werden. Es wurden anregungsspektroskopische Messungen an ZnS-Nanodrähten mit einer Terbiumkonzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass bei dieser Konzentration die Photolumineszenzintensität der dotierten ZnS-Nanodrähte am höchsten ist [79], was quantitative Anregungsmessungen bei Raumtemperatur ermöglicht. Zum anderen kann bei einem durchschnittlichen Abstand der Terbiumatome von etwas mehr als 2 nm davon ausgegangen werden, dass keine Terbiumpaare vorliegen [80] und selbst die elektronische Wechselwirkung von übernächsten Nachbaratomen kann hierbei vernachlässigt werden [81]. Die resultierenden Spektren sind somit vergleichbar mit optischen Untersuchungen an isolierten Tb^{3+} -Ionen.

In Abb. 4.11 ist ein Photolumineszenzspektrum der mit $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ dotierten ZnS-Nanodrähte dargestellt. Das Spektrum wurde bei 10 K unter der Anregung mit einer Xenonlampe bei 340 nm aufgenommen. Die Peaks können entsprechend Fluoreszenzmessungen [82], Kathodolumineszenzmessungen [83] und theoretischen Berechnungen [84] den Übergängen aus dem $^5\text{D}_3$ und $^5\text{D}_4$ -Zustand in die tiefer liegenden $^7\text{F}_J$ -Zustände zugeordnet werden. Die recht große Halbwertsbreite der Peaks resultiert aus der Überlagerung der aufgespaltenen Stark-Niveaus einzelner Übergänge [50]. Etwas unsicher ist die Zuordnung des $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ Übergangs, da in diesem Spektralbereich mehrere Signale zu beobachten sind und die Energiebereiche für diesen Übergang je nach Wirtsmaterial recht stark schwanken [83, 82]. Ebenfalls unsicher ist die Identifizierung der Bande bei 420 nm, welche hier dem $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ Übergang zugeordnet wurde, wobei allerdings auch hier der bekannte Bereich der aufgespaltenen Niveaus stark schwankt.

Im Nachfolgenden werden anregungsspektroskopische Untersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen an zwei der Übergänge diskutiert. Dabei wird zum einen der $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ -Übergang bei 549 nm detektiert und zum anderen der energetisch höherlie-

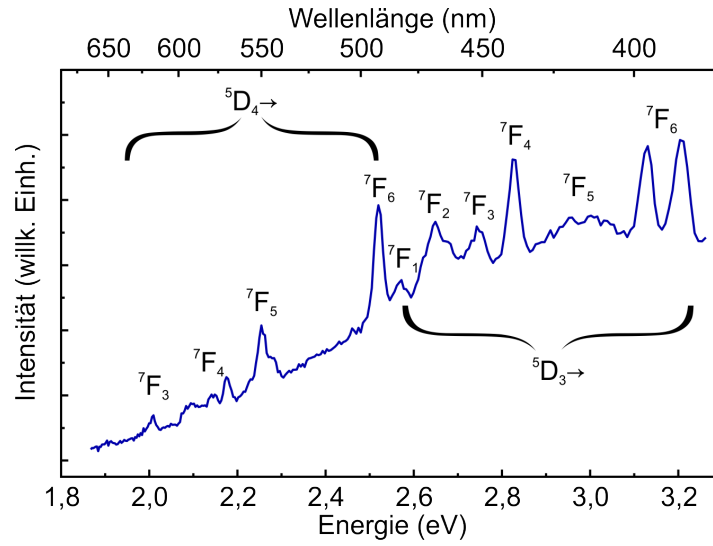


Abb. 4.11: Photolumineszenzspektrum von terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten mit einer Konzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ bei 10 K. Die Anregung erfolgte bei 340 nm mit einer Xenonlampe. Es erfolgt eine Zuordnung der Peaks aus dem $^5\text{D}_4$ - und dem $^5\text{D}_3$ -Zustand in tiefer liegende $^7\text{F}_J$ -Niveaus.

gende $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergang bei 439 nm. Eine Zuordnung der Zustände, welche in den $^5\text{D}_4$ -Zustand relaxieren, findet sich in Abb. 4.12(a). Dabei ist zu beachten, dass niedere energetische Peaks den Übergängen aus angeregten Zuständen entsprechen. Dies ist plausibel, da durch die kontinuierliche Anregung auch höherliegende Niveaus besetzt sind und Zustände somit auch aus diesen Niveaus angeregt werden können. Die unterschiedliche Breite der Signale ist zum einen auf die Stark-Aufspaltung der Niveaus zurückzuführen und zum anderen ergeben sich recht breite Banden wenn eine Anregung aus den Störstellen der Umgebung stattfinden kann [50].

Zusätzlich zu den internen Übergängen der 4f-Elektronen der Terbiumionen sind die Bandlücken für die hexagonale [85] und die kubische [86] Kristallstruktur des ZnS bei 10 K eingetragen. Die Anregung über die ZnS-Bandlücke ist deutlich im Spektrum bei 10 K zu erkennen. Der Anstieg bei kleineren Energien als der Bandlücke kann auf eine Anregung über freie Exzitonen zurückgeführt werden. Die Bindungsenergie dieser ist für hexagonales und kubisches ZnS etwa 39 meV [85] und 40 meV [86].

Es kann natürlich nicht abschließend geklärt werden, ob die Anregung in den $^5\text{D}_4$ -Zustand direkt aus freien Ladungsträgern resultiert oder über bandkannennahe Störstellen geschieht [87, 88]. Es ist zu deutlich, dass die Beiträge der direkten Terbiumübergänge unabhängig von der Temperatur sind, sowohl was die Lage als auch die Intensität angeht. Die Anregungsbande, welche der Bandlücke zugeordnet werden kann, zeigt hingegen einen deutlichen Abfall mit steigender Temperatur. Bei 300 K ist eine Anregung über das ZnS-Wirtsgitter kaum mehr in den Spektren auszumachen. Es zeigt sich, dass für steigende Temperaturen die erhöhte phononische Wechselwirkung dazu führt, dass ein Transfer vom angeregten ZnS in die Terbiumzustände unwahrscheinlicher wird. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abb. 4.13(a) die integrierten Intensitäten der PLE-Messungen gegen die Temperatur aufgetragen, wobei die jeweiligen Intensitäten

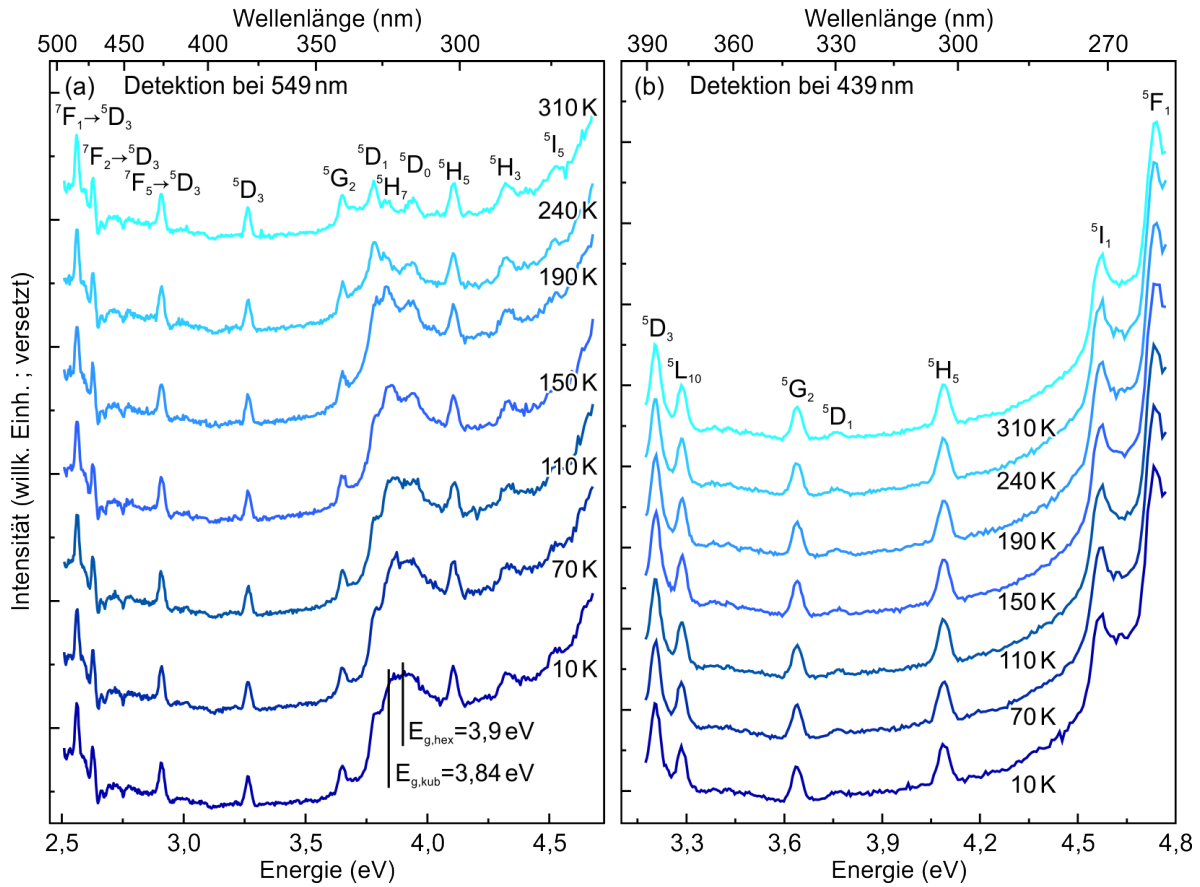


Abb. 4.12: PLE-Spektren von terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten mit einer Konzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ bei unterschiedlichen Temperaturen für jeweils zwei Detektionswellenlängen. (a) Die Detektion bei 549 nm entspricht dem $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ -Übergang. Die zugeordneten Peaks für Energien größer als 3 eV entsprechen alle einer Anregung aus dem $^7\text{F}_6$ -Grundzustand in die jeweils angegebenen. (b) Die Detektion bei 439 nm entspricht dem $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergang. Alle zugeordneten Peaks entsprechen einem Übergang vom $^7\text{F}_6$ -Grundzustand in den jeweils angegebenen.

auf jene bei 10 K normiert sind. Bei der Betrachtung des gesamten Spektralbereichs fällt ein Abfall von etwa 40 % auf. Unterscheidet man jedoch zwischen Bereichen oberhalb und unterhalb der Bandlücke, so fällt auf, dass der Abfall mit der Temperatur nur auf den Einfluss der höherenergetischen Zustände der Bandkante ab 3,54 eV zurückzuführen ist. Die direkte Anregung des $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ -Übergangs über die Terbiumzustände zeigt somit keine Temperaturabhängigkeit im Bereich von 10 bis 300 K. Die Anregung über die Bandlücke verschwindet hingegen fast gänzlich bei steigender Temperatur.

Für den $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergang finden sich deutliche Unterschiede bei der Anregungsspektroskopie, welche in Abb. 4.12(b) dargestellt sind. Auch hier konnten die auftretenden Signale entsprechend der Literatur Übergängen aus dem Grundzustand zugeordnet werden [82, 84, 89]. Auffallend ist hierbei, dass es über den gesamten Temperaturbereich keinen Beitrag gibt, welcher einer Anregung über die ZnS-Bandlücke zugeordnet wer-

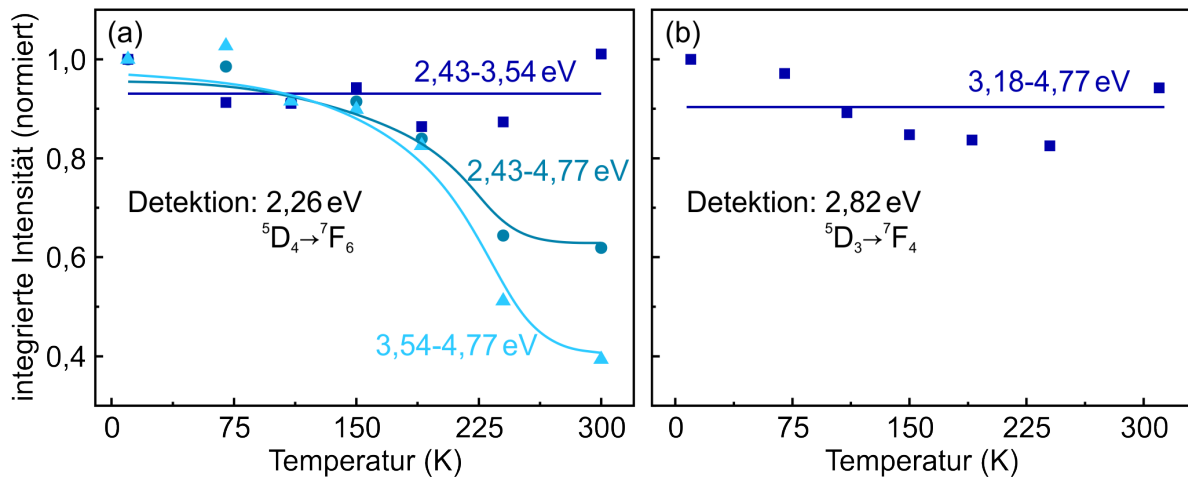


Abb. 4.13: Temperaturverlauf der integrierten Intensität aus den PLE-Messungen an terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten mit $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ für unterschiedliche Übergänge. Die eingezeichneten Kurven dienen der optischen Führung. (a) Summation über unterschiedliche Teile des Spektrums des $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ -Übergangs. (b) Summation über den gesamten untersuchten Spektralbereich des $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ -Übergangs.

den könnte. Die Integration über den gesamten untersuchten Spektralbereich ist in Abb. 4.13(b) zu sehen und zeigt keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Bei den auftretenden Signalen handelt es sich somit ausschließlich um direkte Anregungen über die Terbiumzustände, da diese im Falle des $^5D_4 \rightarrow ^7D_5$ -Übergangs ebenfalls konstant mit der Temperatur sind. Aus den temperaturabhängigen PLE-Messungen der terbiumdotierten ZnS-Nanodrähte mit $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ lassen sich somit folgende Schlüsse für die elektronischen Zustände der 4f-Elektronen von Tb^{3+} -Ionen ziehen. Zum einen ist deutlich geworden, dass die direkte optische Anregungen zwischen 10 und 300 K unabhängig von der Temperatur ist. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass eine effektive Anregung über die Bandlücke des ZnS nur bei kleinen Temperaturen effektiv funktioniert. Als letztes kann aus den Anregungsmessungen gefolgert werden, dass der 5D_4 -Zustand unterhalb des Leitungsbands des ZnS liegen muss, wohingegen der 5D_3 -Zustand sich oberhalb davon befindet.

4.5 Resonante Ramanspektroskopie an ZnS-Nanodrähten

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der ramanspektroskopischen Untersuchungen an ZnS-Nanodrähten erläutert. Für die Untersuchungen wurde der in Kapitel 3.4 beschriebene Aufbau verwendet. Da für diese Experimente eine Dotierung nicht von Interesse war, wurden sowohl terbium- als auch mangandotierte ZnS-Nanodrähte untersucht, deren Dotierkonzentration im Bereich von $x = 10^{-4}$ bis 10^{-6} liegt. Damit kann ein Einfluss der Dotieratome auf die energetische Lage der Phononen ausgeschlossen werden [90]. Die Untersuchungen wurden allesamt bei Raumtemperatur und in normaler Umgebungsluft durchgeführt. Die Verwendung eines Kantenfilters lässt nur die Beobachtung niederenergetischer Streuprozesse (Stokesstreuung) zu. Aufgrund der heterogenen Mor-

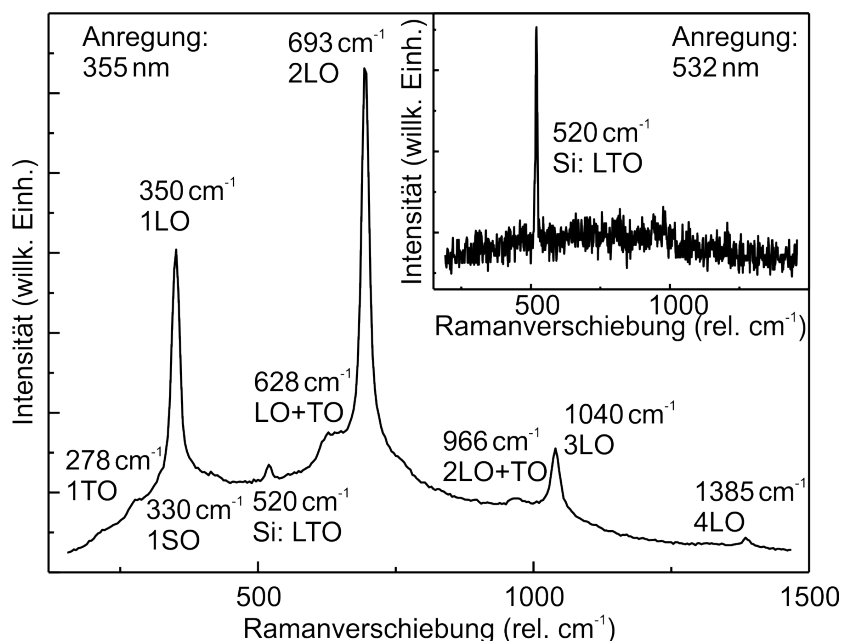


Abb. 4.14: Ramanspektren eines einzelnen ZnS-Nanodrahts auf einem Siliziumsubstrat unter verschiedenen Anregungswellenlängen. Im Inset ist das Spektrum unter 532 nm Anregung dargestellt, wobei nur ein Peak vom Siliziumsubstrat zu erkennen ist. Die resonante Anregung des ZnS mit 325 nm führt zu vielfältigen Signalen höherer Ordnung. Eine Erläuterung der Zuordnungen und Abkürzungen findet sich im Text.

phologie der ZnS-Nanodrähte wurden zusätzlich zu den unpolarisierten Ramanmessungen ebenfalls polarisationsabhängige Experimente durchgeführt. Diese sollen den Zusammenhang zwischen Streugeometrie und Drahtorientierung aufdecken.

4.5.1 Unpolarisierte Ramanspektroskopie

Im Inset von Abb. 4.14 ist das Ramanspektrum der ZnS-Nanodrähte unter einer Anregung mit 532 nm zu sehen. Es ist ein Peak bei 520 cm^{-1} zu erkennen, welcher eindeutig den longitudinal (LO) und transversal optischen (TO) Phononen des Siliziumsubstrats am Γ -Punkt zugeordnet werden kann [91]. Unter nicht resonanter Anregung ist der Wirkungsquerschnitt für Ramanstreuung im ZnS sehr gering, was allgemein zu sehr geringen Intensitäten führt [92]. Vor allem unter der Berücksichtigung des geringen Volumens, ist bei der Untersuchung einzelner ZnS-Nanodrähte nicht mit einem anderen Signal außer dem des Substrats zu rechnen.

Die Anregung eines einzelnen ZnS-Nanodrahtes bei 325 nm führt hingegen zu einem deutlich veränderten Ramanspektrum. Dieses Ramanspektrum bei resonanter Anregung ist in Abb. 4.14 dargestellt. Es sind die optischen Phononen des Siliziumsubstrats bei 520 cm^{-1} zu erkennen [91]. Die resonante Anregung im Bereich der ZnS-Bandkante führt allerdings zu einer deutlichen Erhöhung der Streuwahrscheinlichkeiten, was weitaus vielfältigere Signale mit sich bringt. Es ist deutlich der 2LO Peak bei 693 cm^{-1} als inten-

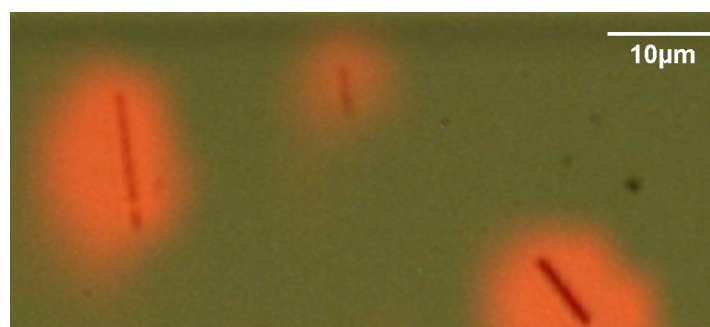


Abb. 4.15: Weißlichtaufnahme und Ramanintensität einzelner ZnS-Nanodrähte. In Rot ist die Intensität des Ramansignals bei 693 cm^{-1} unter 325 nm -Anregung mit dem Kamerabild überlagert (Vgl. Abb. 4.14).

sivster Peak auszumachen, was darauf schließen lässt, dass die Resonanzbedingung in diesem Bereich am besten erfüllt ist. Die entsprechende Energie von $3,73\text{ eV}$ liegt im Bereich der kubischen ZnS-Bandlücke bei Raumtemperatur [86] und liefert damit eine gute Erklärung für die auftretende Resonanz. Die Zuordnung des LO Signals bei 350 cm^{-1} und der entsprechenden Vielfachen entspricht der Literatur [93]. Ebenfalls sichtbar ist der TO Peak bei 278 cm^{-1} [94]. Zusätzlich ist im Bereich zwischen dem TO und dem LO Peak des ZnS eine schwache Schulter zu erkennen. Bei einer Energie von 330 cm^{-1} kann diese Schulter dem Oberflächenphonon (*surface phonon*: SO) zugeordnet werden [95]. Dieses liegt aufgrund seiner Natur der Schwingung zwischen dem LO und dem TO [96, 97] und ist deswegen dort zu vermuten. Ein weiterer Hinweis auf das SO findet sich bei 628 cm^{-1} und 966 cm^{-1} . Entsprechend der Zuordnung des SO könnte es sich hierbei um jeweils das 2SO und das 3SO handeln [92]. Da die ZnS-Nanodrähte aufgrund ihrer Morphologie ein deutlich erhöhtes Verhältnis von Oberflächenatomen zu Volumenatomen besitzen, besteht die erhöhte Wahrscheinlichkeit, dass es sich bei den Peaks tatsächlich um Schwingungszustände an der Oberfläche handelt. Dennoch legen die Peakpositionen bei 628 cm^{-1} und 966 cm^{-1} ebenfalls andere Deutungsmöglichkeiten nahe. Der erste Peak bei 628 cm^{-1} liegt in guter Übereinstimmung mit der Gesamtenergieverschiebung eines TO und eines LO [98]. Entsprechend könnte der Peak bei 966 cm^{-1} einem Streuprozess unter Beteiligung von zwei longitudinal und einem transversal optischen Phonon zugeordnet werden.

Zur Klärung, ob es sich bei den auftretenden Peaks um SO Phononen handelt, sind weiterführende Experimente notwendig. So schiebt das SO zu niedrigeren Energien, sowohl unter einer Erhöhung der Dielektrizitätskonstante der Umgebung [99], als auch unter einer Steigerung der Anregungsleistung [100]. Eine Veränderung des Umgebungsmediums ist beim verwendeten Aufbau nicht möglich. Auch eine Variation der Anregungsleistung ist nicht ohne weiteres zu realisieren. Der Grund hierfür ist die recht hohe Empfindlichkeit der Nanodrähte bei erhöhter Anregungsleistung. Mit Erhöhung der Leistung ist schnell ein Abfall der gesamten Streuintensität zu beobachten. Dies lässt darauf schließen, dass eine strukturelle Veränderung der ZnS-Nanodrähte stattfindet, die unter längerer Laserbestrahlung bis zum völligen Verschwinden der Drähte führt.

Eine Identifikation der vorliegenden Kristallstruktur ist aus den hier aufgenommenen Ramanspektren nicht möglich. Sowohl in kubischem [101] als auch in hexagonalem

[102] ZnS liegen die TO und LO Phononen innerhalb des hier auflösbaren Bereichs. Durch die große Anregungsfläche von etwa $3\,\mu\text{m}$ Durchmesser ist ohnehin davon auszugehen, dass gleichzeitig beide Kristallmodifikationen untersucht werden. Bei den beobachteten Signalen handelt es sich tatsächlich um gestreutes Licht, welches von den ZnS-Nanodrähten stammt, wie Abb. 4.15 verdeutlicht. Dort ist die Überlagerung einer Weißlichtaufnahme mit einer gerasterten Aufnahme des Ramansignals zu sehen. In Rot ist die interpolierte Streuintensität bei $693\,\text{cm}^{-1}$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Signalintensität tatsächlich von den Nanodrähten herrührt und nicht vom Substrat stammt. Der verwendete Aufbau ist somit gut geeignet einzelne Strukturen im Mikrometerbereich zu untersuchen.

4.5.2 Polarisationsabhängige Ramanspektroskopie

Zusätzlich zu den vorher beschriebenen Ramanmessungen wurden polarisationsabhängige Messungen an einzelnen ZnS-Nanodrähten durchgeführt, welche im Folgenden erläutert werden. Eine Skizze der Versuchsgeometrie ist in Abb. 4.16 dargestellt. Dabei beschränkt sich die Darstellung auf die eines hexagonalen ZnS-Nanodrahtes, auch wenn gezeigt werden konnte, dass in den hier verwendeten Drähten sowohl die kubische als auch die hexagonale Struktur vorliegt [39]. Es konnte für vergleichbare Drähte gezeigt werden, dass die Wachstumsrichtung der hexagonalen Phase der $(01\bar{1}0)$ -Richtung entspricht [103, 104]. Somit liegt die c -Achse des hexagonalen Kristalls (0001) senkrecht zur Wachstumsrichtung der hexagonalen ZnS-Nanodrähte. Veränderte Wachstumsbedingungen können allerdings auch zu einem Wachstum entlang der c -Achse führen, resultieren jedoch in anderen Morphologien der resultierende ZnS-Nanostrukturen [105].

Wie in Abb. 4.16 leicht ersichtlich ist, führt die Kenntnis der Wachstumsrichtung zu einem verbleibenden Freiheitsgrad, nämlich der Orientierung zwischen dem Kristallgitter und dem Vektor des eingestrahlt Lichts. Der Winkel φ zwischen der Einstrahlrichtung des Lichts e_i und der c -Achse des Kristalls bestimmt die Rotation des Drahtes um seine Wachstumsrichtung. Es ist zu beachten, dass die kubische Kristallstruktur ebenfalls berücksichtigt werden muss. Da die Phasenumwandlung einer hexagonalen auf eine kubische Struktur einer veränderten Stapelfolge entlang der c -Achse entspricht, fällt die (0001) -Richtung der hexagonalen Struktur mit der (111) -Richtung des kubischen Kristalls zusammen [39]. Für die polarisationsabhängigen Ramanmessungen wurde die Polarisation des eingestrahlt (k_i) und des gestreuten Lichts (k_s) entweder parallel oder senkrecht zur Drahtachse eingestellt. Aus diesem Grund bietet sich eine Notation an, welche sich auf die Drahtachse, die einfallende Polarisation und die gestreute Polarisation beschränkt. Für die in Abb. 4.16 dargestellte Anordnung ergibt sich somit die im Folgenden verwendete Schreibweise $(- - |)$, da der Nanodraht parallel zur Polarisation des eingestrahlt Lichts orientiert ist und der Analysator für das gestreute Licht senkrecht dazu polarisiert ist.

Wie im vorherigen Kapitel bereits besprochen wurde, sind die Experimente an sehr schwach dotierten ZnS-Nanodrähten durchgeführt, wodurch ein Einfluss der Dotieratome auf die Ramanspektren nicht berücksichtigt werden muss. Es wurden mehrere einzelne Drähte untersucht, jedoch soll sich die Diskussion auf die Messungen an einem einzigen Draht beschränken, da alle Messungen qualitativ gleiche Resultate liefern. In

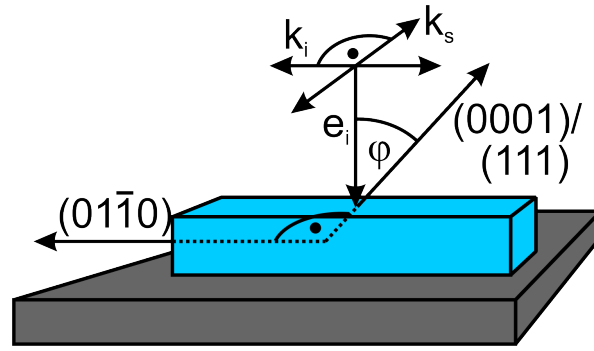


Abb. 4.16: Skizze der Versuchsgeometrie für die polarisationsabhängigen Ramanmessungen. Die Wachstumsachse der hexagonalen Kristallstruktur entspricht der $(01\bar{1}0)$ -Richtung und φ gibt den Winkel zwischen der Einstrahlrichtung e_i und der (0001) -Richtung an. Die hexagonale (0001) -Richtung entspricht durch eine veränderte Stapelfolge der kubischen (111) -Richtung. Die Polarisation des einfallenden k_i und gestreuten k_s Lichts liegt entweder parallel oder senkrecht zur Drahtachse. Die im Text erläuterte Notation für die hier gezeigte Geometrie lautet $(- - |)$: (Draht, k_i , k_s).

Abb. 4.17 sind die Ramanmessungen an einem einzelnen ZnS-Nanodraht in verschiedenen Versuchsgeometrien dargestellt. Es wurden jeweils Streuexperimente unter paralleler und gekreuzter Polarisation durchgeführt. Zusätzlich wurde der Nanodraht unter verschiedenen Orientierungen relativ zu den Polarisatoren untersucht. In den meisten Spektren sind die Signale des 1LO, 2LO und 3LO bei 350 , 693 und 1040 cm^{-1} zu erkennen. Zusätzlich ist oft eine recht breite Bande um 750 cm^{-1} zu erkennen. Dies entspricht einer Energie von $3,72 \text{ eV}$ und lässt sich der Bandkantenrekombination von kubischem ZnS bei Raumtemperatur zuordnen [86]. Auch wenn absolute Intensitäten nur schwer verglichen werden können, so lassen sich dennoch deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der gewählten Polarisation feststellen. Ist sowohl die Polarisation des eingestrahlten und des gestreuten Lichts parallel zur Drahtachse, so ist die Bandkantenrekombination besonders intensiv (Abb. 4.17(a) und (d), blaue Kurve). Diese Resonanz führt auch dazu, dass die Streuintensität von optischen Phononen deutlich ansteigt. Ist der Analysator senkrecht zur Drahtachse eingestellt, so ist die beobachtbare Intensität am geringsten. Die Resultate lassen somit den Schluss zu, dass sowohl das vom Draht gestreute als auch das emittierte Licht stark entlang der Drahtachse polarisiert ist. Zusätzlich führt eine einfallende Polarisation, welche senkrecht zur Drahtachse ist, allgemein nur zu einem recht schwachen Signal. Eine Absorption parallel zum ZnS-Nanodraht ist somit ebenfalls deutlich bevorzugt. Diese Resultate decken sich auch mit den theoretischen Betrachtungen von Ruda und Shik [106, 107] für dicke und dünne Halbleiternanodrähte.

Eine Begründung für diesen Effekt liegt in der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstante des ZnS-Nanodrahts bei $3,9 \text{ eV}$ von $\epsilon_{\text{ZnS}} \approx 8$ [108, 109] im Vergleich zum umgebenden Medium von $\epsilon_{\text{vac}} = 1$ und $\epsilon_{\text{Si}} = 14$ [110]. Nach einer klassischen elektrodynamischen Betrachtung eines Zylinders in einem elektrischen Feld E^0 unterscheiden sich die Komponenten innerhalb des Drahts parallel E_{\parallel} und senkrecht E_{\perp} zum Feld voneinander

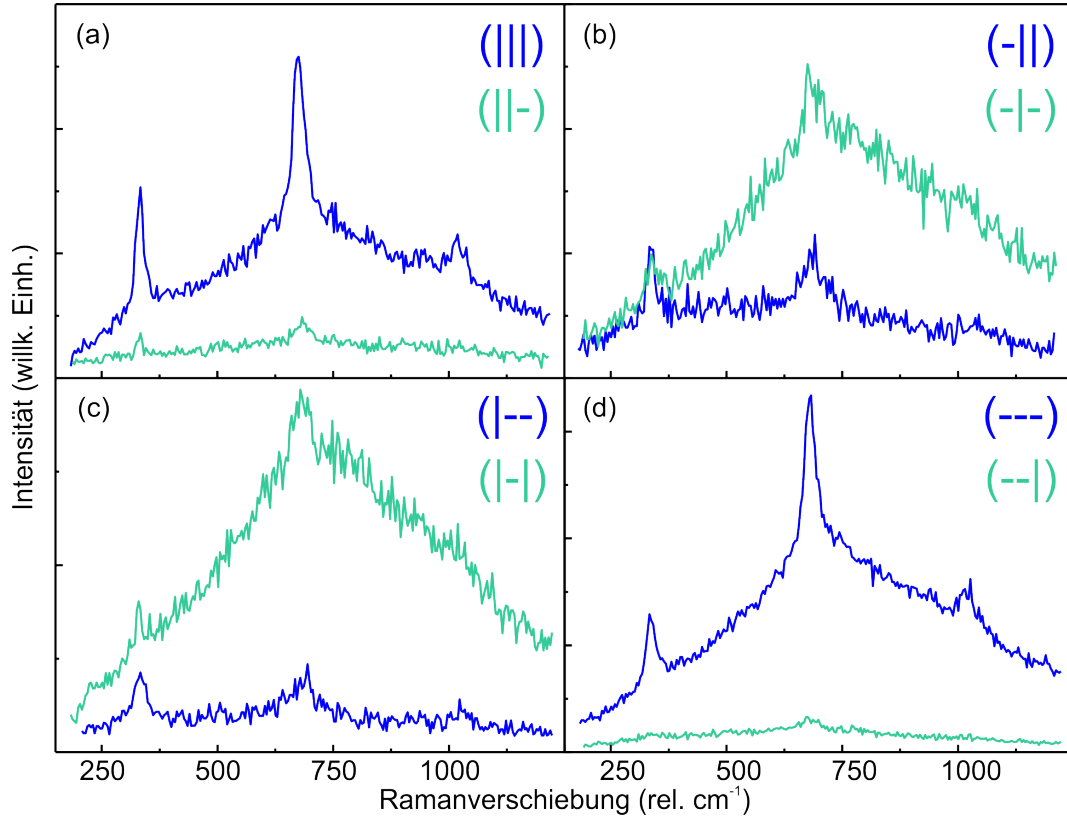


Abb. 4.17: Polarisationsabhängige Ramanmessungen unter 325 nm Anregung an einem einzelnen ZnS-Nanodraht. Jedes Bild stellt die Messungen mit gekreuzten und parallelen Polarisatoren für unterschiedliche Versuchsgeometrien dar. Die verwendete Notation gibt die Drahtorientierung, die Laserpolarisation und die Analysatorstellung wieder.

[111].

$$E_{||} = E_{||}^0 \quad \text{und} \quad E_{\perp} = \frac{2\epsilon_0}{\epsilon + \epsilon_0} E_{\perp}^0 \quad (4.3)$$

Dabei ist ϵ die Dielektrizitätskonstante des Drahts und ϵ_0 die des umgebenden Mediums. Aus dieser Polarisationsabhängigkeit des elektrischen Feldes ergibt sich ebenfalls eine Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α [112].

$$\frac{\alpha_{||}}{\alpha_{\perp}} = \left(\frac{\epsilon + \epsilon_0}{2\epsilon_0} \right)^2 \quad (4.4)$$

Bei einer optischen Anregung senkrecht zum Draht ist die Absorption deutlich schwächer und führt so einer Abschwächung der induzierten Polarisation senkrecht zur Drahtachse. Dadurch ist nicht nur die Absorption sondern auch die Emission senkrecht zur Drahtachse deutlich herabgesetzt im Vergleich zu einer Anregung parallel zur Drahtachse [113]. Da die Intensität für Ramanstreuung direkt proportional zu dem induzierten Feld ist, ist die Streuintensität senkrecht zur Drahtachse ebenfalls stark abgeschwächt. Die hier beobachteten Intensitätsunterschiede bei verschiedenen Polarisierungen liegen

im Bereich von einer Größenordnung und decken sich mit den Unterschieden in den Dielektrizitätskonstanten. Auch wenn die obigen Gleichungen sich streng genommen nur für ein statisches elektrisches Feld ergeben, so behalten sie dennoch ihre Gültigkeit für Nanodrähte mit einem Durchmesser im Bereich der Wellenlänge des Anregungslichts [112]. Da dies für Drahtdurchmesser von etwa 100 nm und eine Anregungswellenlänge von 325 nm gut erfüllt ist, liefert der Einfluss der Morphologie eine ausreichende Erklärung für die Polarisationsabhängigkeit der raman spektroskopischen Untersuchungen.

Aus diesem Grund wird auf eine genaue Betrachtung der Auswahlregeln entsprechend der untersuchten Geometrien verzichtet. Vor allem der Freiheitsgrad in der Kristallorientierung entsprechend Abb. 4.16 macht die Komplikationen hierfür deutlich. Da der Winkel φ für die Messungen unbestimmt ist, lässt sich nicht folgern welche Kristalloberfläche der Einstrahlrichtung entspricht. An rein kubischen Nanodrähten konnte gezeigt werden, dass polarisationsabhängige Messungen recht komplexe Intensitätsverhalten entsprechend der untersuchten Kristallorientierung aufweisen [114]. Eine genaue Zuordnung der Kristallrichtung ist ohne die komplette Winkelabhängigkeit ohnehin nicht möglich. Zusätzlich liegen in den hier untersuchten Drähten sowohl die kubische als auch die hexagonale Struktur vor, was eine quantitative Bewertung der Intensitäten unter diesem Gesichtspunkt endgültig verhindert.

4.6 Monte-Carlo-Simulation des Energietransfers in einzelnen Nanodrähten

In Kapitel 4.3 konnte gezeigt werden, dass das Abklingverhalten einzelner dotierter ZnS-Nanodrähte dem eines makroskopischen Ensembles von Drähten entspricht. Die leichten Unterschiede in der Morphologie zwischen einzelnen Drähten verursachen keine Änderung der Transienten. Dies kann damit begründet werden, dass innerhalb eines Drahtes alle entscheidenden Anordnungen von Leucht- und Killerzentern vertreten sind. Auf Grundlage dieser Ergebnisse kann die mikroskopische Simulation des Energietransfers innerhalb eines einzelnen Drahtes auf ein makroskopisches Ensemble von Drähten übertragen werden. Es ist somit ausreichend die Transferprozesse in einem einzelnen Nanodraht zu simulieren, welche dann mit der Vielzahl an makroskopischen Messungen unter verschiedenen Bedingungen verglichen werden können.

Um den Energietransfer in einem dotierten ZnS-Nanodraht zu beschreiben wurde eigens eine Monte-Carlo-Simulation mit *LabView2011* programmiert. Es sollen kurz die wichtigsten Funktionen des Programms beschrieben werden, um die Vorgehensweise zu verdeutlichen.

Im ersten Schritt werden sowohl Lumineszenzzentren als auch Killerzentren zufällig in einem zylindrischen Volumen verteilt. Die Konzentration als auch die Abmessungen des Volumens können vorgegeben werden. Die Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Zentren ist aufgrund des homogenen Dotierungsprofils gerechtfertigt [115]. Anschließend wird eine Besetzung der Leuchtzentren mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durchgeführt. Dies ist nötig, um auch verschiedene Anregungsleistungen zu Berücksichtigen. Zusätzlich kann ohnehin nicht davon ausgegangen werden, dass eine 100%ige Anregung stattfindet. Für jedes dieser angeregten Lumineszenzzentren besteht eine gewisse

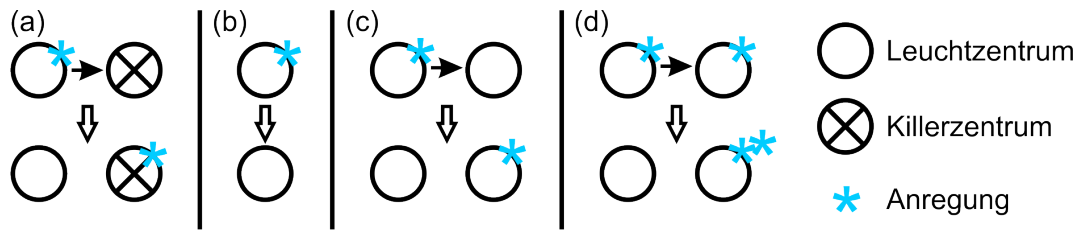


Abb. 4.18: Skizze der Energietransferprozesse, welche für die Monte-Carlo-Simulation berücksichtigt wurden: (a) Transfer zu Killerzentren (b) Intrinsische Rekombination (c) Migration (d) Selbstlöschung. Erläuterungen zu den jeweiligen Prozessen finden sich im Text.

Wahrscheinlichkeiten in einem einzelnen Zeitschritt einen der folgenden Prozesse zu durchlaufen. Zur Veranschaulichung der ablaufenden Prozesse sind diese in Abb. 4.18 graphisch skizziert.

(a) **Transfer zu Killerzentren**

Zu Beginn werden die Abstände des angeregten Leuchtzentrums zu allen Killerzentren berechnet. Aus dem genauen Abstand ergibt sich aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung die Wahrscheinlichkeit für den Transfer zu einem nahegelegenen Killerzentrum [15]. Dabei geht der Abstand zwischen dem Leucht- und dem Killerzentrum mit der sechsten Potenz in die Transferwahrscheinlichkeit ein. Für zwei Zentren im Abstand des Försterradius R_0 ist die Transferwahrscheinlichkeit genau so hoch wie die strahlende Rekombination [6]. Der Försterradius selbst hängt wie oben beschrieben maßgeblich vom spektralen Überlapp der Donatorlumineszenz und der Akzeptorabsorption ab [15, 11]. Es ist zu beachten, dass ein Transfer zu einem Killerzentrum nur dann möglich ist, wenn dieses selbst unbesetzt ist und eine geringere Energie als die des Leuchtzentrums aufweist. Solche niederenergetischen Zustände sind meist tiefe Störstellenzustände in der Mitte der Bandlücke. Für ZnS sind solche tiefen Störstellen aus Thermolumineszenzmessungen bekannt [116, 58]. Hier zeigt sich eine Aktivierung der besetzten Störstellen erst bei hohen Temperaturen. Dies rechtfertigt die Annahme einer dauerhaften Besetzung der Killerzentren in dem hier betrachteten Zeitbereich von bis zu 10 ms.

(b) **Intrinsische Rekombination**

Sollte das Lumineszenzatom seine Anregung nicht durch Transfer zu einem Killerzentrum verloren haben, so besteht die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Zerfalls in den Grundzustand. Die Zerfallswahrscheinlichkeit ist dabei umgekehrt proportional zur strahlenden Lebensdauer des Leuchtzentrums. Ohne die Anwesenheit von Killerzentren folgt die Besetzungszahl somit einem mono-exponentiellen Abklingverhalten.

(c) **Migration**

Im nächsten Schritt wird die Möglichkeit des Energietransfers von einem angeregten zu einem unbesetzten Leuchtzentrum behandelt. Hierfür wird der genaue Abstand zwischen dem angeregten Atom und allen unbesetzten Lumineszenzatom berechnet. Analog zum ersten Schritt wird auch hier eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu Grunde gelegt, was in einer Abstandsabhängigkeit mit der

sechsten Potenz resultiert. Die Transferwahrscheinlichkeit ist somit ebenfalls durch den Försterradius, respektive den spektralen Überlapp, bestimmt. Da die Absorptionsbande der Leuchtzentren nicht die selbe spektrale Lage besitzt wie die der Killerzentren ergibt sich ein unterschiedlicher spektraler Überlapp und somit auch ein anderer Wert für den Försterradius der Migration R_{Migr} . Es ist zu beachten, dass die reine Migration nicht die tatsächliche Anzahl an angeregten Lumineszenzatomen verändert. Die Migration würde bei einer Abwesenheit von Killerzentren zu einem rein mono-exponentiellen Abklingverhalten mit einer unveränderten Lebensdauer führen, da sie nur für eine Umverteilung der angeregten Leuchtzentren sorgt.

(d) **Selbstlöschung**

Zusätzlich zu der bereits beschriebenen Energiemigration der Anregungsenergie in unbesetzte Leuchtzentren wird ebenfalls der Transfer zu bereits angeregten Leuchtzentren berücksichtigt [73]. Dieser Prozess spielt nur bei hohen Konzentrationen eine wichtige Rolle und wird ausführlich in Kapitel 4.6.2 besprochen. Vereinfacht führt der Transfer zu einem bereits angeregten Leuchtzentrum zu dem einfachen Verlust der Anregungsenergie eines Zentrums. Dabei wird angenommen, dass ein höher angeregtes Leuchtzentrum eine schnelle nicht strahlende Relaxation in den einfach angeregten Zustand vollzieht. Dieser Prozess führt somit zu einem nicht mono-exponentiellen Abklingen der Leuchtzentren trotz der Abwesenheit von Killerzentren. Da die beteiligten Zentren die selben sind wie während der einfachen Migration, ist für die Berechnung sowohl die Abstandsabhängigkeit als auch der Försterradius R_{Migr} der selbe.

Es ist zu beachten, dass die erstellte Simulation natürlich die Besetzungszahl für jeden einzelnen Zeitschritt wiedergibt. Diese kann als direkt proportional zur gemessenen Photolumineszenzintensität angesehen werden. Für einen Vergleich mit den experimentell bestimmten Transienten wird die Besetzungszahl auf die Anfangsbesetzung normiert. Im Folgenden soll der Einfluss unterschiedlicher Parameter auf das Abklingverhalten betrachtet werden und die Simulation mit den experimentellen Daten verglichen werden. Hierbei werden mangandotierte ZnS-Nanodrähte mit unterschiedlichen Konzentrationen getrennt voneinander behandelt. Ein Unterschied in der Konzentration um drei Größenordnungen wirkt sich maßgeblich auf die mikroskopische Simulation und die dominierenden Effekte aus.

4.6.1 Simulation von schwach dotierten ZnS-Nanodrähten

Bevor die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation mit den Transienten der mangandotierten ZnS-Nanodrähte mit einer Konzentration von $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-5}$ verglichen werden, finden sich einige allgemeingültige Resultate der Simulation. So wird aufgrund der großen Abstände zwischen den einzelnen Leuchtzentren eine Migration zwischen diesen nicht berücksichtigt. Dies wird mit der in Kapitel 4.2.2 gefundenen Konzentrationsabhängigkeit bestätigt. Eine Simulation von Drähten mit unterschiedlichen Abmessungen zeigt keine Unterschiede im Besetzungsverhalten sofern die Variation innerhalb der typischen Dicken und Längen der Drähte liegt [39]. Dies stimmt mit den Messungen an einzelnen dotierten Nanodrähten überein, wie in Kapitel 4.3 gezeigt werden konnte. Für

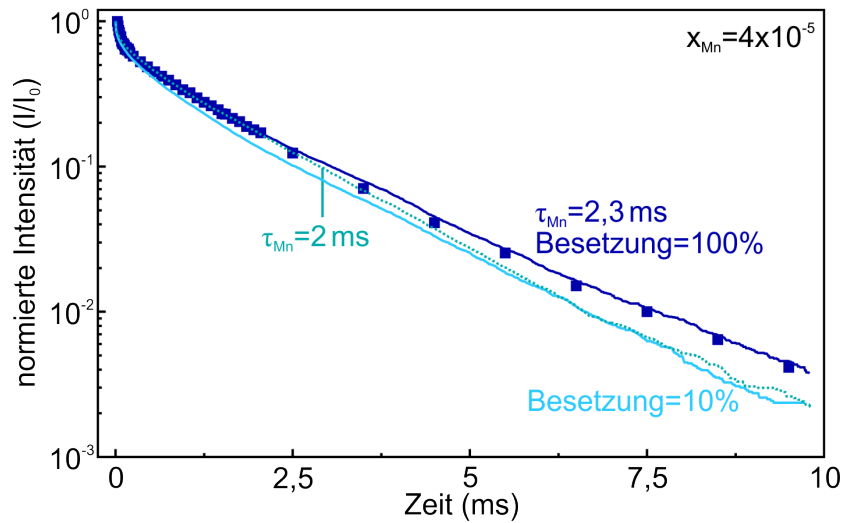


Abb. 4.19: Abklingverhalten der Manganlumineszenz für manganotierte ZnS-Nanodrähte mit $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-5}$ verglichen mit einer Monte-Carlo-Simulation bei unterschiedlicher Anfangsbesetzung der Manganionen. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Simulation mit einer strahlenden Lebensdauer von $\tau_{\text{Mn}} = 2,3 \text{ ms}$ und unterschiedlichen Besetzungen. Die gestrichelte Linie repräsentiert die beste Anpassung der Simulation mit einer Lebensdauer von $\tau_{\text{Mn}} = 2 \text{ ms}$.

die nachfolgenden Simulationen, welche mit den gemessenen Transienten verglichen werden sollen, werden die oben angesprochenen Punkte berücksichtigt. Dabei wird für die Nanodrähte ein Radius von 50 nm und eine Länge von 1 μm gewählt. Die Teilchendichte beträgt $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, was einer Mangankonzentration von $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-5}$ im ZnS entspricht. Als Försterradius wird der bekannte Wert von $R_0 = 4,85 \text{ nm}$ bei 10 K gewählt [66]. In Abb. 4.19 ist die Transiente von manganotierten ZnS-Nanodrähten mit $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-5}$ bei 10 K zusammen mit unterschiedlichen Simulationen dargestellt. Die beste Übereinstimmung liefert eine Simulation mit einer natürlichen Lebensdauer von 2,3 ms und einer Anpassung der Killerzentrenkonzentration von $n_{\text{eff}} = 1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, welche die dunkelblaue Linie darstellt. Für diese Simulation wurde eine Anfangsbesetzung von 100% verwendet, da die Messung ebenfalls bei recht hoher Anregungsleistung durchgeführt wurde. Die helle Linie zeigt die Simulation mit den selben Parametern, nur dass hierbei die Anfangsbesetzung auf 10% herabgesetzt wurde. Es zeigt sich, dass eine geringere Anfangsbesetzung zu einem schnelleren Abfall der Besetzung führt. Eine hohe Anfangsbesetzung und der anschließende Transfer zu Killerzentren führt dazu, dass diese für einen anschließenden Transfer blockiert sind. Die gesättigten Killerzentren stehen damit nicht mehr für einen Transfer zur Verfügung. Bei einer geringen Anfangsbesetzung jedoch befindet sich in der Nähe eines Killerzentrums höchstens ein angeregtes Atom, welches für einen Transfer in Frage kommt. Die Absättigung der Killerzentren durch Energietransfer spielt dann keine Rolle mehr. Eine weitere Absenkung der Anfangsbesetzung führt zu keinerlei Veränderung und ist somit nicht dargestellt. Es ist zu beachten, dass ein langsames Abklingen durch eine hohe Anfangsbesetzung den experimentellen Resultaten aus Kapitel 4.2.3 entspricht. Die Ausprägung des Effekts reicht jedoch nicht aus, um die deutlichen experimentellen Unterschiede zu erklären. Nur eine

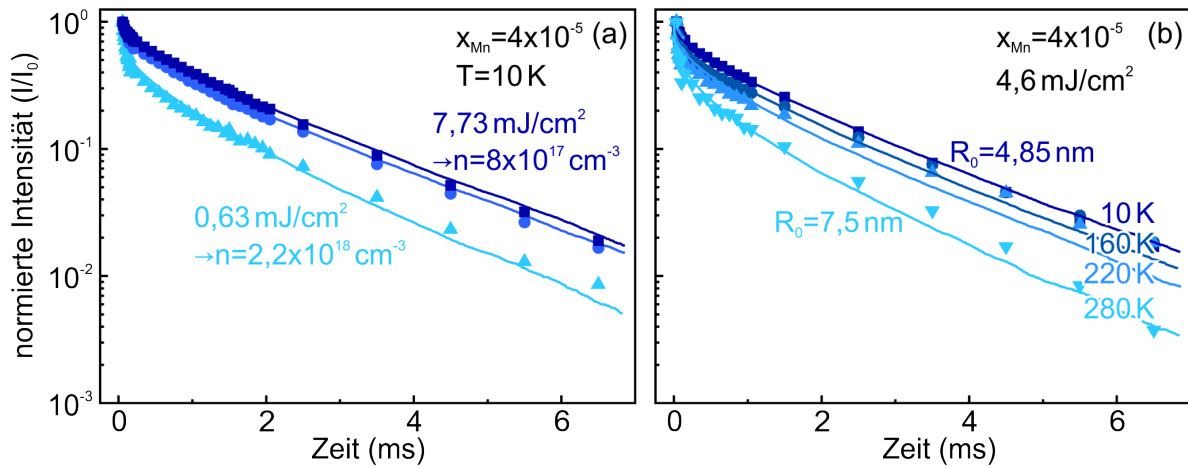


Abb. 4.20: Anpassung der Monte-Carlo-Simulation (Linien) an das Abklingverhalten mangandotierter ZnS-Nanodrähte (Punkte) mit einer Konzentration von $x_{Mn} = 4 \times 10^{-5}$ für unterschiedliche (a) Anregungsintensitäten und (b) Temperaturen. (a) Abklingverhalten bei unterschiedlichen Anregungsleistungen mit einer Variation von n_{eff} für die simulierten Drähte. (b) Transienten bei verschiedenen Proben-temperaturen mit unterschiedlichen Försterradien R_0 in der Simulation.

anfängliche Absättigung der Killerzentren durch eine hohe Anregungsleistung ist in der Lage die deutliche Intensitätsabhängigkeit zu erklären. Zusätzlich zu den unterschiedlichen Anfangsbesetzungen ist eine Simulation mit einer strahlenden Lebensdauer von 2 ms in Abb. 4.19 dargestellt, welche bei der Anpassung mit dem modifizierten Förstermodell verwendet wurde. Es ist zu erkennen, dass diese Anpassung zu einer recht guten Übereinstimmung zu kurzen Zeiten führt, jedoch zu späten Zeiten ein zu schnelles Abklingen liefert. Die aus der Anpassung resultierende Killerzentrenkonzentration ist mit $n_{\text{eff}} = 1,1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ etwa 15% geringer als im Fall der längeren Lebensdauer.

Um die Gültigkeit der Simulation zu bestätigen, soll eine weitere Anpassung an die gemessenen Transienten für gering dotierte ZnS-Nanodrähte durchgeführt werden. In Abb. 4.20 finden sich die Transienten für mangandotierte ZnS-Nanodrähte mit $x_{Mn} = 4 \times 10^{-5}$ bei unterschiedlichen Anregungsleistungen (a) respektive Umgebungstemperaturen (b). In Abb. 4.20(a) ist das Abklingverhalten der Manganlumineszenz für unterschiedliche Anregungsleistungen bei 10 K gezeigt. Die experimentellen Daten lassen sich in sehr guter Übereinstimmung durch die Monte-Carlo-Simulation anpassen, wobei ausschließlich die Anfangsbesetzung der Killerzentren verändert wurde. Analog zu der Argumentation in Kapitel 4.2.3 führt eine erhöhte Anregungsleistung zu einem langsameren Abklingen durch eine initiale Besetzung der Störstellen durch die Laseranregung. Diese lässt sich im Fall des modifizierten Förstermodells als auch in der Monte-Carlo-Simulation sehr gut durch eine Verringerung der effektiven Killerzentrendichte n_{eff} ausdrücken. Die tatsächliche Zahl der Killerzentren bleibt dabei unverändert, es werden lediglich besetzte Killerzentren für den Transfer vernachlässigt und so eine effektive Konzentration angegeben. Dabei erhalten wir für Anregungsleistungen von 0,63, 1,25 und $7,73\text{ mJ/cm}^2$ jeweils eine effektive Killerzentrenkonzentration von $2,2 \times 10^{18}$, $1,0 \times 10^{18}$ und $8,0 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$. Zu beachten ist, dass für die Anpassung an alle drei

Anregungsintensitäten eine Anfangsbesetzung der Manganatome von 50% angenommen wird. In Abb. 4.19 wurde gezeigt, dass die Anfangsbesetzung der Manganatome ebenfalls Einfluss auf das Abklingverhalten hat. Der resultierende Fehler für die effektive Killerzentrenkonzentration n_{eff} durch die feste Anfangsbesetzung von 50% liegt jedoch nur bei etwa $1,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert liegt damit deutlich unter der sich ergebenden Variation der effektiven Killerzentrenkonzentration durch die Anregungsintensität.

In Abb. 4.20(b) sind die Transienten für mangandotierte ZnS-Nanodrähte mit $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-5}$ bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen dargestellt, während die Anregungsleistung konstant gehalten ist. Das schnellere Abklingen für hohe Temperaturen konnte bereits in Kapitel 4.2.4 mit einer Erhöhung des Försterradius begründet werden, welche aus dem vergrößerten spektralen Überlapp bei steigenden Temperaturen resultiert. Eine Anpassung bei der ausschließlich R_0 variiert wurde, führt zu einer sehr guten Übereinstimmung zwischen den experimentellen Transienten und der Simulation. Der Försterradius nimmt für die Temperaturen 10, 160, 220 und 280 K jeweils den Wert 4,85, 5,4, 6,0 respektive 7,5 nm an.

Es zeigt sich somit, dass die Monte-Carlo-Simulation für gering dotierte ZnS-Nanodrähte eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Transienten liefert. Ebenso konnten die Abhängigkeiten von Anregungsleistung und Umgebungstemperatur auf qualitativ gleiche Weise wie im modifizierten Förstermodell beschrieben werden. Eine Erhöhung der Anregungsleistung führt zu einer stärkeren anfänglichen Besetzung der Killerzentren, was in der Simulation ausschließlich durch eine Anpassung der effektiven Killerzentrenzahl n_{eff} berücksichtigt wurde. Das schnellere Abklingen mit steigender Temperatur konnte allein durch eine Anpassung des Försterradius R_0 erklärt werden.

4.6.2 Simulation von stark dotierten ZnS-Nanodrähten

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich das Abklingverhalten der Manganlumineszenz in gering dotierten ZnS-Nanodrähten sehr gut mit einer mikroskopischen Simulation des Energietransfers beschreiben lässt. Auf Grundlage dieser positiven Ergebnisse, soll nun die selbe Simulation von ZnS-Nanodrähten mit einer hohen Konzentration an Leuchtzentren mit den experimentell bestimmten Transienten verglichen werden. Hierfür eignen sich die unterschiedlichen zeitaufgelösten Untersuchungen an mangandotierten ZnS-Nanodrähten mit einer Konzentration von $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-2}$, wie sie bereits in Kapitel 4.2 beschrieben wurden. Die deutlich erhöhte Mangankonzentration von 10^{21} cm^{-3} resultiert in einem durchschnittlichen Abstand von 1 nm zwischen den einzelnen Leuchtzentren. Aufgrund von Energiemigration [67] und Aufwärtskonversion [73] ergeben sich aus diesem geringen Abstand deutliche Änderungen des Abklingverhaltens der Besetzung, im Vergleich zu der zuvor untersuchten geringen Konzentration. Die Monte-Carlo-Simulation bietet dabei den Vorteil, einzelne Aspekte des Energietransfers gesondert zu betrachten, was im Experiment natürlich nicht möglich ist. Aus diesem Grund sollen zuerst die unterschiedlichen Einflüsse auf das zeitliche Abklingverhalten separat betrachtet werden. Im Anschluss an die Diskussion der allgemeingültigen Effekte soll ein Vergleich mit den experimentell bestimmten Transienten stattfinden. Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse beruhen alle auf der Simulatio-

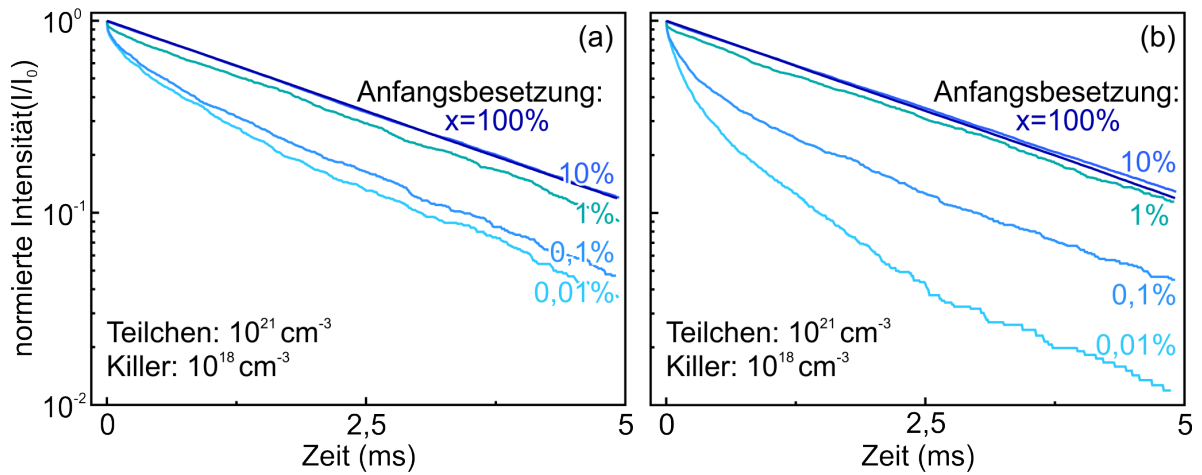


Abb. 4.21: Monte-Carlo-Simulation der Besetzungszahl für stark dotierte ZnS-Nanodrähte bei unterschiedlichen Anfangsbesetzungen x bei fester Killerzentrenkonzentration. Es sind Nanodrähte ohne (a) respektive bei (b) Migration zwischen den Leuchtzentren gegenüber gestellt.

nen eines Drahtes mit einem Radius von 20 nm und einer Länge von 100 nm und sind an die experimentellen Transienten von mangandotierten ZnS-Nanodrähten angelehnt. Zum einen befinden sich selbst in solch einem kleinen Draht über 125.000 Leuchtzentren, bei der hier betrachteten Konzentration von 10^{21} cm^{-3} . Zum anderen zeigt ein Vergleich der Simulation von größeren Nanodrähten das gleiche zeitliche Besetzungsverhalten. Der Försterradius für den Energietransfer von einem Leuchtzentrum zu einem Killerzentrum wurde mit 4,85 nm und die strahlende Lebensdauer der Zustände mit 2,3 ms angenommen. Der Försterradius für den Transfer zwischen den Leuchtzentren R_{Migr} wurde mit 2 nm abgeschätzt. Diese Abschätzung beruht auf der Tatsache, dass bei einem Abstand von 10 nm keine Migration zu beobachten ist, diese jedoch bei 5 nm langsam einsetzt und bei 1 nm dominant ist [63].

Energiemigration Im ersten Schritt soll der Einfluss der Anfangsbesetzung und der Effekt der Migration auf das Besetzungsverhalten untersucht werden. Hierzu wird nur die Energiemigration zwischen einem angeregten Leuchtzentrum zu einem nicht angeregten Leuchtzentrum zugelassen. Der Prozess der Aufwärtskonversion sei vorerst nicht berücksichtigt. In Abb. 4.21(a) ist die zeitliche Änderung des Besetzungsverhaltens der Leuchtzentren unter verschiedenen Anfangsbesetzungen der Leuchtzentren gezeigt, wobei keinerlei Energiemigration zwischen den Leuchtzentren berücksichtigt wird. Die Killerzentrenkonzentration ist unabhängig von der Anfangsbesetzung der Leuchtzentren zu 10^{18} cm^{-3} gewählt. Diese Konzentration entspricht dem Wert von schwach mangandotierten ZnS-Nanodrähten. Die normierten Abklingkurven zeigen einen deutlichen Trend zum schnelleren Abfall mit geringerer Anfangsbesetzung. Die Erklärung hierfür liegt in der deutlich unterschiedlichen Anzahl an Leucht- und Killerzentren. Für eine sehr hohe Anfangsbesetzung findet zwar ein effektiver Transfer zu den Killerzentren statt, diese sind aber im Anschluss an den Transfer besetzt und somit abgesättigt. Die wenigen Killerzentren fallen aber im Vergleich zu den vielen Leuchtzentren nicht ins Gewicht und

somit ergibt sich ein nahezu mono-exponentielles Abklingverhalten der Besetzung mit der strahlenden Lebensdauer. Erst durch eine starke Reduktion der Anfangsbesetzung der Leuchtzentren beschleunigt sich das Abklingen, da nur eine schwache Sättigung der Killerzentren eintritt.

In Abb. 4.21(b) ist analog zu Abb. 4.21(a) das Besetzungsverhalten mit unterschiedlichen Anfangsbesetzungen dargestellt. Allerdings wurde zusätzlich zum Energietransfer zu Killerzentren der Transfer zu anderen Leuchtzentren zugelassen. Es zeigt sich mit der Energiemigration ein qualitativ ähnliches Verhalten der Besetzungszahlen mit der Zeit wie ohne Migration. Hohe Anfangsbesetzungen der Leuchtzentren führen zu einer schnellen Absättigung der Killerzentren durch den Energietransfer von den Leuchtzentren. Die hohe Zahl von angeregten Leuchtzentren im Vergleich zu den wenigen Killerzentren führt zu einem nahezu mono-exponentiellen Abklingen der Besetzung mit der strahlenden Lebensdauer. Für geringe Anfangsbesetzungen der Leuchtzentren ergeben sich allerdings quantitative Unterschiede zwischen dem Nanodraht mit und jenem ohne Migration. Nanodrähte mit Migration in Abb. 4.21(b) zeigen für Anfangsbesetzungen von 0,1 und 0,01 % ein schnelleren Abfall der Besetzung als solche ohne Migration. Dies ergibt sich daraus, dass durch die Migration auch angeregte Leuchtzentren ihre Anregung durch Energietransfer zu Killerzentren verlieren können, selbst wenn sich keine Killerzentren in der direkten Umgebung befinden. Dieses Resultat stimmt mit der Erwartung überein, dass eine erhöhte Leuchtzentrenkonzentration aufgrund der einsetzenden Energiemigration zu einem schnelleren Transfer zu Killerzentren führt und damit das Abklingen beschleunigt [67].

Selbstlöschung Energiemigration zwischen Leuchtzentren führt zu einem schnelleren Abklingen der Besetzung durch den effektiven Transfer zu Killerzentren. Allerdings ist selbst das Abklingverhalten bei einer Anfangsbesetzung der Leuchtzentren von 0,01 % deutlich zu langsam, um mit den experimentellen Daten in Übereinstimmung gebracht werden zu können [79]. Zusätzlich führt die Monte-Carlo-Simulation bei hohen Anfangsbesetzungen zu einem nahezu mono-exponentiellen Abklingen mit der strahlenden Lebensdauer, was ebenfalls den experimentellen Resultaten widerspricht. Es muss somit noch ein weiterer Effekt dazu führen, dass eine hohe Konzentration an Leuchtzentrum zu einem schnelleren zeitlichen Abklingen der Besetzung führt. Wie in Kapitel 4.2.3 bereits diskutiert wurde, kommt hierfür die sogenannte Selbstlöschung in Frage [73]. Dabei kann ein angeregtes Leuchtzentrum seine Energie an ein ebenfalls angeregtes Leuchtzentrum abgeben. In der Monte-Carlo-Simulation lässt sich dieser Effekt berücksichtigen, indem ein angeregtes Leuchtzentrum seine Energie nicht nur an ein unbesetztes, sondern auch an ein bereits angeregtes Leuchtzentrum transferieren kann. Für das zweifach angeregte Ion wird eine schnelle Relaxation in den ursprünglichen angeregten Zustand angenommen, wodurch effektiv die Anregungsenergie eines einzelnen Leuchtzentrums verloren geht. Das aus diesem Effekt resultierende Besetzungsverhalten für unterschiedliche Anfangsbesetzungen ist in Abb. 4.22(a) gezeigt. Hier wurde zur Vereinfachung angenommen, dass sich in dem Nanodraht keine Killerzentren befinden. Eine starke Abhängigkeit des Abklingverhaltens von der gewählten Anfangsbesetzung ist deutlich sichtbar. So zeigt sich ein besonders schneller Abfall für eine Anfangsbesetzung von 100 % welcher jedoch mit Verringerung der Anfangsbesetzung deutlich langsamer wird.

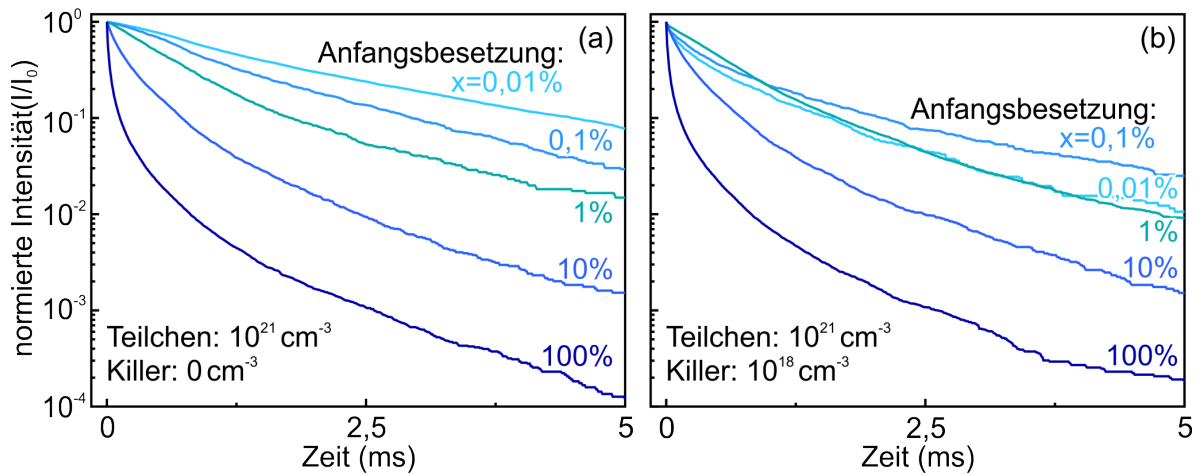


Abb. 4.22: Monte-Carlo-Simulation der Besetzungszahl für stark dotierte ZnS-Nanodrähte bei unterschiedlichen Anfangsbesetzungen unter Berücksichtigung des Effekts der Selbstlöschung. Es sind jeweils Simulationen (a) ohne und (b) mit Killerzentren gegenüber gestellt.

Sehr geringe Anfangsbesetzungen von 0,01 % resultieren in einem mono-exponentiellen Abklingverhalten mit der strahlenden Lebensdauer. Der Grund hierfür liegt in dem oben beschriebenen Effekt der Selbstlöschung bei benachbarten angeregten Leuchtzentren. Für sehr hohe Anfangsbesetzungen ist die Wahrscheinlichkeit der Selbstlöschung sehr hoch, nimmt jedoch ab je weniger angeregte Zentren vorhanden sind. Interessanterweise ist der Effekt auch noch bei einer Anfangsbesetzung von 0,1 % zu beobachten. Hier ist der typische Abstand zwischen zwei angeregten Leuchtzentren über 10 nm groß. Bei einem Försterradius von 2 nm sollte die Transferwahrscheinlichkeit zwischen zwei Zentren somit verschwindend gering sein. Der Grund für das schnelle Abklingen ist die hohe Mobilität der Anregungsenergie. Diese Mobilität erhöht die Wahrscheinlichkeit eines Transfers von einem angeregten Leuchtzentrum auf ein ebenfalls angeregtes. Erst bei sehr kleinen Anfangsbesetzungen von 0,01 % zeigt sich das mono-exponentielle Abklingen mit der strahlenden Lebensdauer, welches in Abwesenheit von Killerzentren erwartet wird. Eine Variation der Anfangsbesetzung führt somit, je nachdem ob Migration zu Killerzentren oder Selbstlöschung berücksichtigt werden, zu qualitativ sehr unterschiedlichen Abhängigkeiten. So ist in Abb. 4.21 zu sehen, dass bei einer festen Killerzentrenkonzentration ohne Selbstlöschung eine hohe Anfangsbesetzung zu einem langsameren Abklingen führt. Berücksichtigt man jedoch die Selbstlöschung unter der Vernachlässigung von Killerzentren, zeigt sich für hohe Anfangsbesetzungen ein schnelles Abklingen.

Das Abklingverhalten bei einer festen Killerzentrenkonzentration von 10^{18} cm^{-3} und die zusätzliche Berücksichtigung der Selbstlöschung in Abhängigkeit der Anfangsbesetzung ist in Abb. 4.22(b) dargestellt. Die resultierende Abhängigkeit ist deutlich komplexer als in den zuvor betrachteten Fällen. So zeigt sich das schnellste Abklingen der Besetzung für eine Anfangsbesetzung von 100 %. Dies ist auf den Effekt der Aufwärtskonversion zurückzuführen. Bis zu einer Anfangsbesetzung von 1 % ist dies auch noch der dominierende Effekt, was zu einer steten Verlangsamung des Abklingens mit fal-

lender Anfangsbesetzung führt. Eine weitere Reduktion der Anfangsbesetzung führt allerdings zu einem schnelleren Abklingen unmittelbar nach der Anregung. Dies liegt daran, dass die Zahl der angeregten Leuchtzentren in etwa der Zahl an Killerzentren entspricht. Der Energietransfer zu Killerzentren spielt somit eine größere Rolle als bei hohen Anfangsbesetzungen. Für eine noch geringere Anfangsbesetzung spielt der Effekt der Selbstlöschung nur noch eine untergeordnete Rolle und die vorhandenen Killerzentren bestimmen das schnelle Abklingen. Es wird also deutlich, dass in den Bereichen sehr hoher und sehr geringer Anfangsbesetzungen die Tendenzen klar hervortreten und die Transienten eindeutig sind. Dies liegt daran, dass entweder die Selbstlöschung oder der Transfer zu Killerzentren die dominierenden Effekte sind und das Abklingverhalten bestimmen. In dem Bereich mittlerer Anfangsbesetzungen ist die Selbstlöschung und der Transfer zu Killerzentren ähnlich effektiv und die gegenläufigen Tendenzen dieser Effekte heben sich auf. Dies führt zu einem ähnlichen Abklingverhalten, trotz deutlicher Unterschiede in der gewählten Anfangsbesetzung. So sind die Transienten für eine Anfangsbesetzung von 0,01 und 1 % vor allem zu späten Zeiten nach der Anregung sehr ähnlich.

Anpassung an experimentelle Transienten Vergleicht man die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation für hohe Dotierkonzentrationen mit den experimentell bestimmten Abklingkurven aus Abschnitt 4.2.3, so wird deutlich, dass eine erhöhte Anregungsintensität zu einem langsameren Abklingen führt. Da eine kontinuierliche Erhöhung der Anregungsleistung um mehr als eine Größenordnung nur zu einem vergleichsweise kleinen Effekt führt, liegt der Schluss nahe, dass die tatsächliche Anfangsbesetzung der Manganatome im Bereich von 0,1 % liegt (Vgl. Abb. 4.22).

In Abb. 4.23(a) findet sich eine Anpassung der Monte-Carlo-Simulation an die Transienten der stark mangandotierten ZnS-Nanodrähte bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten. Wie oben erläutert, wird für den Energietransfer zwischen Manganionen ein Försterradius von $R_{\text{Migr}} = 2 \text{ nm}$ angenommen. Die Abklingkurve für eine geringe Anregungsdichte von $0,51 \text{ mJ/cm}^2$ kann sehr gut mit einer Anfangsbesetzung von 0,03 % angepasst werden. Eine Erhöhung der Anregungsdichte auf $11,4 \text{ mJ/cm}^2$ lässt sich hingegen gut mit einer Anfangsbesetzung von 0,2 % erklären. Hierbei ist zu beachten, dass die Killerzentrenkonzentration von $4,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ konstant gehalten wird. Eine Absättigung der Killerzentren durch die erhöhte Anregungsleistung, wie sie an den schwach dotierten Nanodrähten beobachtet werden konnte, wird hier nicht berücksichtigt. Die Berücksichtigung dieser Sättigung hätte lediglich zur Folge, dass die benötigte Erhöhung der Anfangsbesetzung etwas geringer ausfallen würde. Eine Übereinstimmung zwischen den gemessenen Transienten und der Monte-Carlo-Simulation wäre dennoch im selben Maße zu erreichen. In Abb. 4.23(b) sind die Transienten für stark mangandotierte ZnS-Nanodrähte mit einer Konzentration von $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-2}$ bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Das schnelle Abklingen der Manganlumineszenz wurde bereits im Rahmen des modifizierten Förstermodells mit einer Erhöhung des Försterradius erklärt. Die Transferrate und damit auch der Försterradius ist nämlich durch den spektralen Überlapp von Donatoremission und Akzeptorabsorption bestimmt, welcher mit steigender Temperatur deutlich zunimmt (siehe Kapitel 4.2.4). Für eine Anpassung der Transienten bei 10 K wird der bekannte Wert von $R_0 = 4,85 \text{ nm}$ verwendet.

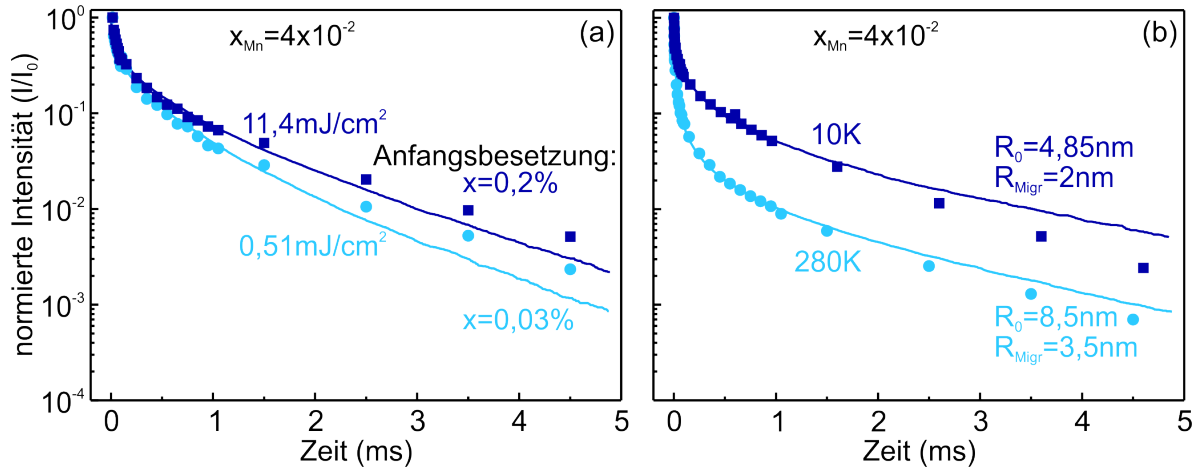


Abb. 4.23: Abklingverhalten der Manganlumineszenz (Punkte) von stark dotierten ZnS-Nanodrähten mit entsprechender Monte-Carlo-Simulation (Linien): (a) Abklingverhalten bei unterschiedlich hoher Anregungsleistung mit entsprechender Anpassung der Anfangsbesetzung x . (b) Transienten bei unterschiedlicher Proben temperatur mit einer entsprechenden Variation von R_0 und R_{Migr} .

Als Migrationsradius wird wie vorher auch $R_{Migr} = 2 \text{ nm}$ gewählt, was zu einer guten Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Zeitverlauf führt. Die Erhöhung der Temperatur auf 280 K zeigt ein deutlich schnelleres Abklingen der Manganlumineszenz, welches sehr gut mit einer Vergrößerung von R_0 und R_{Migr} erklärt werden kann. Es wird angenommen, dass sich sowohl der spektrale Überlapp zwischen der Manganlumineszenz und der Killerabsorption, als auch der zwischen der Manganlumineszenz und der Manganabsorption in gleichem Maße vergrößert. Somit werden auch die beiden Försterradien um den selben Faktor vergrößert. Es ergibt sich für eine Anpassung an das Abklingverhalten bei 280 K ein Försterradius von $R_0 = 8.5 \text{ nm}$ und ein Migrationsradius von $R_{Migr} = 3.5 \text{ nm}$. Die Zahl der Killerzentren von $4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und die anfängliche Besetzung von 18% wurden für die Simulation bei unterschiedlichen Temperaturen konstant gehalten. Der sich ergebende Anstieg des Försterradius im Rahmen der Monte-Carlo-Simulation für das Abklingen bei 10 und 280 K ist vergleichbar mit dem, welcher sich durch das modifizierte Förstermodell ergibt (siehe Kapitel 4.2.4).

Die absolute Genauigkeit des Wertes für den Försterradius bei 280 K sollte allerdings nicht überbewertet werden. Vor allem die hohe Dotierkonzentration in den ZnS-Nanodrähten führt zu einer bereits besprochenen Uneindeutigkeit bezüglich der Parameter. So ist zum einen der Wert des Migrationsradius von $R_{Migr} = 2 \text{ nm}$ mit einer recht großen Ungenauigkeit behaftet. Zum anderen sei noch erwähnt, dass der Wert der Anfangsbesetzung ebenfalls einen Einfluss auf das Abklingverhalten hat. So spielt für sehr kleine Anfangsbesetzungen der Migrationsradius R_{Migr} und damit der Effekt der Selbstlöschung eine untergeordnete Rolle. Bei einer hohen Anfangsbesetzung hingegen wird der Transfer zu Killerzentren und somit R_0 unwichtiger. Auch wenn eine genaue Bestimmung der Parameter in Abhängigkeit der Temperatur im Rahmen der Monte-Carlo Simulation nicht möglich ist, so konnte dennoch gezeigt werden, dass eine qualitative Beschreibung der experimentell bestimmten Transienten sehr gut gelingt.

4.7 Diskussion der optischen Untersuchungen von Halbleiternanodrähten

Unterschiedliche optische Untersuchungen konnten die Besonderheiten von dotierten ZnS-Nanodrähten offenlegen. Die raman-spektroskopischen Untersuchungen an einzelnen Nanodrähten zeigen dabei eine deutliche Polarisationsabhängigkeit der phononischen Signale. Die auftretenden Abhängigkeiten können dabei auf den eindimensionalen Charakter der ZnS-Nanodrähte zurückgeführt werden. Die Dotierung der Nanodrähte mit Mangan respektive Terbium führt zu intensiven Lumineszenzbanden, wobei sich zwischen den beiden Ionensorten drastische Unterschiede ergeben. So zeigen die mangan-dotierten Nanodrähte lediglich eine breite Lumineszenzbande, wohingegen die terbium-dotierten Nanodrähte eine Vielzahl von scharfen Übergängen aufweisen. Über anregungsspektroskopische Untersuchungen erfolgt eine Zuordnung der Terbiumzustände relativ zur Bandkante des ZnS.

Die Auswertung von zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen konnte zeigen, dass das modifizierte Förstermodell eine gute Beschreibung für den Energietransfer von unterschiedlichen Lumineszenzzentren zu Störstellen innerhalb der ZnS-Nanodrähte liefert. Eine systematische Untersuchung der Einflüsse wie Temperatur, Anregungsleistung und Dotierkonzentration konnte offenlegen welche Abhängigkeiten sich innerhalb des Modells ergeben. Eine Erhöhung der jeweiligen Ionenkonzentration von Mangan respektive Terbium führt aufgrund von Migrationseffekten zu einem deutlich schneller Abklingen der PL. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die effektive Dimensionalität des Transfers nicht allein von der Morphologie der Nanodrähte abhängt, sondern auch von den typischen Abständen der Leucht- und Killerzentren. Aus dem Vergleich von mangan- und terbium-dotierten Nanodrähten kann der Försterradius von Terbium mit $R_0 < 4,85 \text{ nm}$ abgeschätzt werden. Eine erhöhte Anregungsleistung führt durch die stärkere Sättigung der Killerzentren zu einer deutlichen Verlangsamung des Abklingens. Das schnellere Abklingen mit steigender Temperatur konnte im Rahmen des Förstermodells hingegen mit einer Zunahme des spektralen Überlapps und damit durch eine Vergrößerung des Försterradius erklärt werden. Die zeitaufgelösten Untersuchungen an einzelnen ZnS-Nanodrähten zeigen, dass die Synthese und Dotierung zu sehr einheitlichen Nanodrähten führt. Es wurde eine Übereinstimmung des Abklingens von einzelnen Nanodrähten mit dem Abklingen eines Ensembles von Nanodrähten gefunden. Dies ermöglicht den Vergleich einer mikroskopischen Monte-Carlo-Simulation mit den Messungen an vielen Nanodrähten unter verschiedenen Bedingungen.

Bei einem quantitativen Vergleich zeigen sich schon bei Nanodrähten mit einer geringen Dotierkonzentration Unterschiede zwischen der Simulation und dem Förstermodell. Im Falle der effektiven Killerzentrenkonzentration sind die Werte aus der Monte-Carlo-Simulation teilweise deutlich geringer als nach dem modifizierten Förstermodell. Der Hauptgrund hierfür ist sicherlich die Annahme einer rein eindimensionalen Verteilung der Killerzentren im Förstermodell und die damit verbundene Ungenauigkeit bei einer Umrechnung auf ein dreidimensionales Volumen. Unter der Berücksichtigung dieser Problematik ist die Störstellendichte, welche aus der Monte-Carlo-Simulation resultiert als die genauere zu bewerten. Der Anstieg des Försterradius mit der Temperatur, welcher sich durch eine Anpassung mit dem modifizierten Förstermodell ergibt, ist ebenfalls

größer als der aus der Monte-Carlo-Simulation resultierende Wert. So muss auch hier der rein eindimensionale Charakter des Modells kritisch betrachtet werden. So ist es einleuchtend, dass bei einer konstanten Killerzentrenkonzentration für eine eindimensionale Anordnung eine stärkere Erhöhung von R_0 von Nöten ist als für eine dreidimensionale Morphologie. Im ersten Fall können Killerzentren nur entlang einer Richtung erreicht werden, wohingegen sich in einem Volumen der Einflussbereich eines einzelnen angeregten Atoms mit der dritten Potenz des Radius vergrößert.

Für hohe Dotierkonzentrationen fällt der quantitative Vergleich zwischen der Monte-Carlo-Simulation und dem modifizierten Förstermodell deutlich komplexer aus. So spielt bei hohen Konzentration vor allem die Selbstlöschung eine entscheidende Rolle im Bezug auf des Abklingverhalten. Im Rahmen des modifizierten Förstermodells kann die Selbstlöschung allerdings nur bedingt berücksichtigt werden und resultiert dort in einer starken Verminderung der Migrationszeit für hohe Konzentrationen. Uneindeutigkeiten bei der Zuordnung der experimentellen Transienten ergeben sich durch die beiden gegenläufigen Effekte der stärkeren Sättigung der Killerzentren bei steigenden Anregungsleistungen und der gleichzeitig zunehmenden Selbstlöschung. Dadurch ist eine eindeutige Anpassung der Simulationsparameter aus den experimentell bestimmten Transienten nur schwer möglich. Die auftretenden Abhängigkeiten konnten allerdings in der Monte-Carlo-Simulation und im Rahmen des modifizierten Förstermodells qualitativ in guter Übereinstimmung erklärt werden.

5 Energietransferprozesse in Quantenpunktkonjugaten

Kolloidale Quantenpunkte (QDs) finden aufgrund ihrer optischen Eigenschaften Anwendung in einer Vielzahl von ionen- und molekülsensitiven Konzepten [117, 118]. Einer der Gründe hierfür ist die Möglichkeit die Lumineszenzbande über die jeweilige Größe der QDs zu variieren. Zusätzlich sind die auftretenden Lumineszenzbanden sehr schmal und nur durch die Größenverteilung der QDs bestimmt. Über moderne Herstellungsverfahren lassen sich QDs mit hohen Quantenausbeuten und hoher Photostabilität herstellen, wobei die auftretenden Lumineszenzbanden auch oft ein erstaunlich langsames Abklingen gegenüber ihrem Volumenmaterial zeigen. Ein Nachteil von kolloidalen QDs im Hinblick auf ihren Einsatz in Sensoranwendungen, ist ihre unspezifische Sensitivität der Lumineszenzintensität bezüglich unterschiedlicher Ionen. Über eine amphiphile Polymerhülle lassen sich die QDs allerdings mit ionensensitiven Farbstoffmolekülen funktionalisieren [119]. Dabei dienen die QDs nicht einfach nur als Trägermaterial für die Moleküle. Vielmehr lässt sich der Energietransfer zwischen QD und einem einzelnen daran gebundenen Farbstoffmolekül als überaus effektive Sonde einsetzen [120, 121]. Die lange Lebensdauer der QD-PL gepaart mit der vorliegenden Energietransfercharakteristik ermöglicht eine deutliche Erweiterung der Anwendungsbereiche über die einfache Detektion von Analyten hinaus.

Bevor die quantitative Analyse auf Grundlage des Energietransfers diskutiert werden soll, wird die Synthese der unterschiedlichen Konjugate erläutert. Es folgt eine detaillierte Beschreibung des kinetischen Modells der Anregungsenergie für QDs und QD-Farbstoffkonjugate. Im Anschluss an die optischen Eigenschaften der unterschiedlichen QD-Systeme wird das Konzept des zeitaufgelösten Multiplexings, also die simultane Detektion unterschiedlicher Leuchtzentren durch zeitaufgelöste Messungen, diskutiert. Dabei wird der Energietransfer vom QD zu daran gebundenen Farbstoffmolekülen ausgenutzt, um die Lebensdauer der Farbstoffe zu kontrollieren. Es werden neben CdSe/ZnS-QDs auch mangandotierte CdS/ZnS-QDs untersucht, um Zeitkonstanten im Bereich von 100 ns bis hin zu einigen Millisekunden zu erhalten. Die Kontrolle der Abklingkonstanten über viele Größenordnungen ermöglicht damit die gleichzeitige quantitative Analyse unterschiedlicher Farbstoffmoleküle mit identischen Lumineszenzbanden. Anschließend soll auf die Bestimmung der Anzahl von Farbstoffmolekülen in QD-Farbstoffkonjugaten eingegangen werden. Die Kenntnis der genauen Anzahl an tatsächlich gebundenen Farbstoffen ist für einen Großteil der sensorspezifischen Anwendungen von enormer Bedeutung, da der Energietransfer stark von der Molekülzahl abhängt. Aus diesem Grund wird eine optische Methode zur Bestimmung dieser Anzahl vorgestellt. Sie beruht auf der statistischen Verteilung der Farbstoffmoleküle. Die korrekte Beschreibung des Energietransfers liefert dabei eindeutige Werte für die Farbstoffzahl mit hoher Genauigkeit.

5.1 Herstellung und Charakterisierung der Quantenpunktkonjugate

Um eine genaue Vorstellung der untersuchten QD-Konjugate zu bekommen, soll im Folgenden die Synthese der einzelnen Systeme beschrieben werden. Die Synthese, Konjugation und Aufreinigung sämtlicher QDs und QD-Konjugate wurde in der AG Biophotonik von Prof. Parak an der Philipps Universität Marburg durchgeführt. Hauptverantwortliche für die QD-Farbstoffkonjugate waren dabei Dorleta Jimenez de Aberasturi Arranz und Carolina Carrillo Carrion. Für die Synthese der mangandotierten QDs und die weitere Konjugation ist Nadeem Sabir verantwortlich gewesen.

Die undotierten CdSe/ZnS-QDs sind kommerziell über die Firma Evident Technologies [122] erhältlich und wurden von dort in unterschiedlichen Größen, mit entsprechend unterschiedlichen optischen Eigenschaften, bezogen. Die mangandotierten CdS/ZnS-QDs sowie die Goldnanopartikel wurden in der Arbeitsgruppe Biophotonik synthetisiert. Für die QD-Farbstoffkonjugate wurden Farbstoffmoleküle der Firma ATTO-TEC GmbH [123] verwendet. Die hier beschriebene Syntheseprozedur beschränkt sich auf die wichtigsten Schritte und Zwischenergebnisse, welche für die späteren Untersuchungen entscheidend sind. Für eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Schritte sei auf die jeweiligen Literaturhinweise verwiesen.

5.1.1 Beschreibung von CdSe/ZnS-Quantenpunkten

Halbleiterquantenpunkte werden in der Regel durch das Injektionsverfahren hergestellt [124]. Dabei werden die metallorganischen Prekursoren, welche entsprechend Cadmium und Selen enthalten, in ein stark erhitztes organisches Lösungsmittel injiziert. Aufgrund der Übersättigung des Lösungsmittels bilden sich Nanokristallite aus. Durch weitere Zugabe der Prekursoren wachsen die Nanokristalle, wobei eine recht einheitliche Größenverteilung erreicht werden kann, wenn die Zugabe der Prekursoren die Wachstumsrate der Kristalle unterschreitet und sich so keine neuen Kristallite bilden [125]. Über die Dauer der Prekursorzugabe kann somit die ungefähre Größe der QDs bestimmt werden. Um die Größenverteilung der hergestellten QDs weiter zu verringern, wird meist in einem zweiten Schritt eine Ostwaldreifung durchgeführt. Sehr kleine Nanokristalle werden dabei aufgrund der hohen Oberflächenenergie aufgelöst und an die größeren QDs angelagert. So findet ein weiteres Wachstum der QDs mit der Zeit statt, wobei sich ihre relative Größenverteilung jedoch verringert. Bei dem verwendeten Lösungsmittel handelt es sich meist um Trioctylphosphin (TOP) oder Trioctylphosphinoxid (TOPO). Die Moleküle des Lösungsmittels lagern sich über die Phosphor- oder Sauerstoffatome an der Oberfläche der QDs an und verhindern damit eine Agglomeration der Partikel. Im Anschluss an die Synthese des QD-Kerns findet das Wachstum einiger Monolagen eines Halbleitermaterials mit einer größeren Bandlücke als der des Kerns statt [5] – hierfür kommt aufgrund seiner großen Bandlücke und geringen Toxizität für die meisten QD-Kerne ZnS in Frage. Dadurch werden die Fehlstellen und Defekte an der Oberfläche des QD-Kerns passiviert, was eine Verminderung der energetisch tiefen Zentren im Halbleiter zur Folge hat. Diese Passivierung der QDs führt zu einer Quanteneffizienz der PL von über 50%. Zusätzlich hat die Umhüllung des Cadmiumkerns mit ZnS ei-

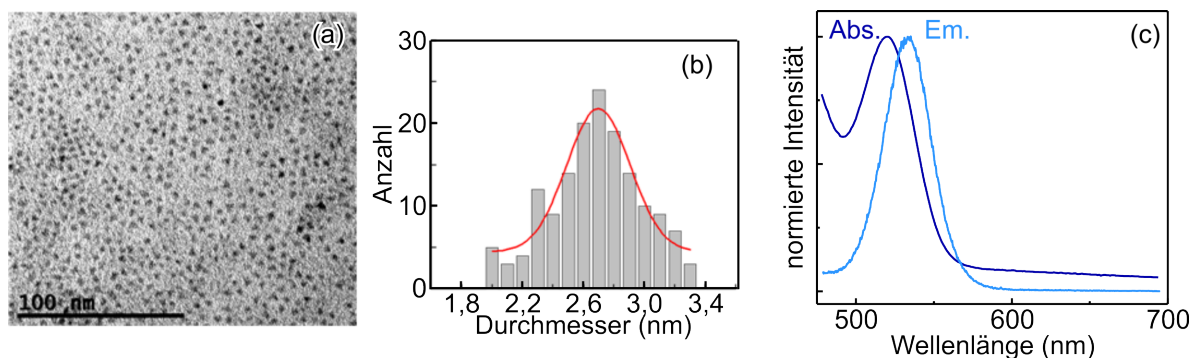


Abb. 5.1: (a) TEM-Aufnahme der kommerziell erhältlichen QDs Evidot540/Catskill Green. (b) Größenhistogramm der QDs aus der gezeigten TEM-Aufnahme. Die rote Kurve zeigt eine Gaußanpassung an die Größenverteilung. (c) Normiertes Absorption- und Emissionsspektrum der QDs in Chloroform.

ne Verminderung der Toxizität der QDs zur Folge [126, 127]. Verschiedene CdSe- und CdS-QDs mit und ohne ZnS-Hülle sind mittlerweile kommerziell erhältlich [128].

Für die hier gezeigten Experimente wurden CdSe/ZnS der Firma Evident Technologies verwendet [122]. Dabei wurden QDs in unterschiedlichen Größen, mit entsprechend unterschiedlichen Absorptions- und Emissionsmaxima bezogen. In Abb. 5.1(a) ist die Aufnahme mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) solcher kommerziell erhältlicher QDs Evidot540/Catskill Green dargestellt. Die Abb. 5.1(b) zeigt das entsprechende Histogramm für die Größe der unterschiedlichen QDs. Die rote Kurve gibt dabei eine Gaußanpassung an die Größenverteilung wieder. Der so ermittelte mittlere Durchmesser liegt bei $2,7 \pm 0,4$ nm. Optische Untersuchungen an diesen QDs in Chloroform sind in Abb. 5.1(c) dargestellt. Die dunkle Kurve gibt die Absorption mit einem Maximum bei 520 nm wieder. Das entsprechende Emissionsmaximum liegt bei 535 nm. In der Arbeit von Yu *et al.* [129] wird der aus TEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser von QDs mit dem Absorptionsmaximum der jeweiligen QDs in Verbindung gebracht. Entsprechend der dort gezeigten Kurven lässt sich ein Durchmesser des CdSe-Kerns von etwa 2,6 nm abschätzen. Dabei ist zu beachten, dass die hier untersuchten QDs eine ZnS-Hülle besitzen. Diese führt bei gleicher Größe des CdSe-Kerns zu einer Rotverschiebung der Absorption und der entsprechenden Emission, aufgrund des geringeren Confinementeffekts [130]. Der CdSe-Kern des CdSe/ZnS-QDs hat somit vermutlich einen kleineren Durchmesser als die oben bestimmten 2,6 nm. Zusammen mit der ZnS-Hülle liegt der optisch bestimmte Durchmesser der QDs im selben Bereich, wie die Größenbestimmung aus der TEM-Aufnahme.

5.1.2 Herstellung von Goldnanopartikeln

Die Synthese der Goldnanopartikel (AuNPs) wird entsprechend der Methode von Brust *et al.* [131] durchgeführt und folgt damit der gängigen Vorgehensweise, die bereits aus anderen Publikationen bekannt ist [132, 133]. Den chemischen Ausgangsstoff für die AuNPs erhält man durch die Mischung von in Wasser gelöstem Wasserstoff-Tetrachloraurat (HAuCl_4) und in Toluol gelöstem Tetraoctylammonium-bromid ($\text{BrN}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4$).

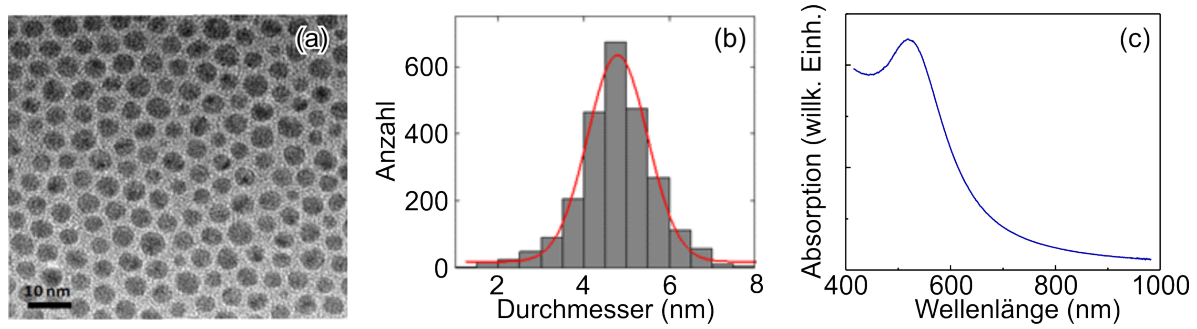
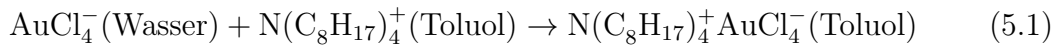
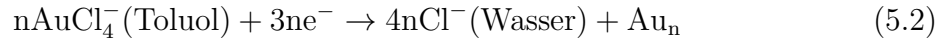


Abb. 5.2: (a) TEM-Aufnahme der hergestellten AuNPs. (b) Größenhistogramm der AuNPs aus der gezeigten TEM-Aufnahme. Die rote Kurve zeigt eine Gaußanpassung an die Größenverteilung. (c) Absorptionsspektrum der AuNPs in Chloroform.

Durch den Transfer der AuCl_4^- -Ionen aus der wässrigen Lösung in die organische Phase erhält man Tetraoctylammonium-Gold-Tetrachloraurat im organischen Lösungsmittel.



Anschließend wird die organische Phase isoliert und tropfenweise Natrium-Borhydrid (NaBH_4) in wässriger Lösung zu der organischen Lösung hinzugegeben. Das Natrium-Borhydrid reduziert dabei die Tetrachloraurat-Ionen der Lösung, wodurch Goldnanocluster entstehen.



Über die Menge an zugegebenem Borhydrid kann das Wachstum der Goldnanopartikel kontrolliert werden. Im Anschluss an die chemische Reaktion wird über die schrittweise Zugabe von Salzsäure, Natronlauge und destilliertem Wasser der Überschuss an Ionen neutralisiert. Die organische Phase, in welcher sich die AuNPs befinden, wird anschließend für mehrere Stunden gerührt. Dadurch wird eine einheitliche Größenverteilung der Partikel über die Ostwaldreifung erreicht [134]. Um die Bromionen an der Oberfläche der AuNPs zu ersetzen, wird Dodecanthiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$) zu der Lösung hinzugegeben. Die hohe Bindungsaffinität der Thiolgruppe zum Gold [135] führt dazu, dass die Bromionen an der Oberfläche der AuNPs durch Dodecanthiol ersetzt werden. Man erhält so AuNPs, welche über das Schwefelatom mit Dodecanthiol beschichtet sind [136]. Über Zentrifugation können große Agglomerationen entfernt werden. Kleinere Cluster werden über die mehrfache Fällung und Dispersion mit Methanol entfernt. Die ausgefallenen AuNPs werden anschließend in Chloroform gelöst. Eine TEM Aufnahme der getrockneten AuNPs ist in Abb. 5.2(a) dargestellt und zeigt die gleichförmige Größenverteilung der Nanopartikel. In Abb. 5.2(b) ist ein Histogramm für die unterschiedlichen Größen der AuNPs gezeigt. Die rote Kurve gibt eine Gaußanpassung an die Verteilung wieder und liefert eine mittlere Größe von $4,8 \pm 0,7$ nm. In Abb. 5.2(c) ist ein Absorptionsspektrum der synthetisierten AuNPs gezeigt. Ein charakteristischer Peak bei 520 nm ist deutlich zu erkennen. Dieser kann der plasmonischen Anregung im Gold der sogenannten *surface plasmon resonance* (SPR) zugeordnet werden [137, 138].

5.1.3 Synthese von mangandotierten CdS/ZnS-Quantenpunkten

Die Synthese der mangandotierten CdS/ZnS-QDs erfolgt entsprechend der Methode von Yang *et al.* [139]. Die mehrstufige Synthese der mangandotierten ZnS-Hülle sorgt dafür, dass die Manganionen sich nicht am äußeren Rand der QDs anlagern, sondern sich tatsächlich im Inneren der ZnS Hülle befinden [140]. In Abb 5.3 ist ein Sche-

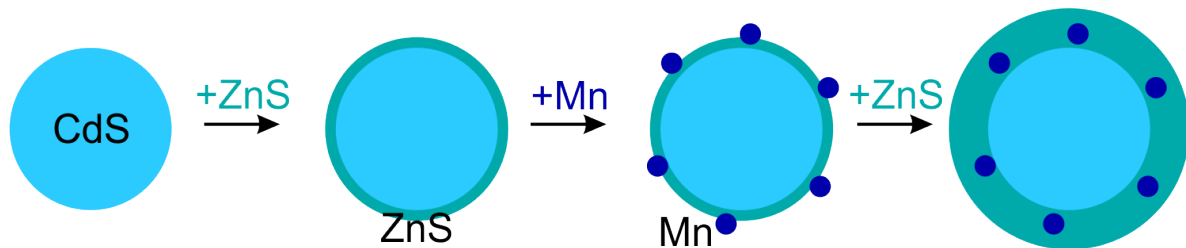


Abb. 5.3: Schema des mehrstufigen Herstellungsprozess von mangandotierten CdS/ZnS-QDs. Nach dem Wachstum des Kerns wird dieser mit einer erste Schicht ZnS umhüllt. Im Anschluss werden Manganionen an diese Hülle gebunden und anschließend nochmals mit ZnS umhüllt.

ma der unterschiedlichen Stufen des Wachstumsprozess dargestellt. Im ersten Schritt wird der CdS-Kern in einem Verfahren synthetisiert, welches ohne Injektion auskommt [141]. Dabei wird Cadmiummyristat ($\text{Cd}(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)_2$) zusammen mit Schwefel in 1-Octadecene (ODE: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$) unter Schutzgas erhitzt. Die so entstehenden CdS-Nanopartikel werden mit Aceton ausgefällt und wieder in Toluol gelöst. Im nächsten Schritt findet das Wachstum der ersten ZnS-Hülle in einer Mischung aus ODE und Oleylamine (OAm: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$) statt. Durch die abwechselnde Zugabe von Zinkstearat und Schwefel in ODE wird ein Wachstum einzelner ZnS-Monolagen erreicht. Für die Dotierung dieser mit ZnS umhüllten CdS-QDs werden diese in einer Mischung aus ODE und OAm gelöst und erhitzt. Die Zugabe von Manganacetat ($\text{Mn}(\text{OAc})_2$) und Schwefel führt dabei zu einer Anlagerung der Manganionen an die QDs. Über die jeweiligen Konzentrationen der Lösung lässt sich hierdurch auch die ungefähre Zahl von Manganionen pro QD einstellen. Im letzten Schritt wird analog zum vorherigen ZnS-Wachstum schrittweise eine weitere ZnS-Hülle abgeschieden. Insgesamt kann über die Zahl der Manganionen pro QD und der Anzahl an gewachsenen ZnS-Lagen die Mangankonzentration in der ZnS-Hülle bestimmt werden. Um den Einfluss vom Mangan untersuchen zu können, wurden zum Vergleich undotierte und mangandotierte QDs hergestellt. Für die Dotierung wurden etwa 24 Manganionen pro QD gebunden und insgesamt 6 Monolagen ZnS gewachsen. Der ungefähre Durchmesser des CdS-Kerns lässt sich aufgrund seiner Emission, welche in Abb. 5.10(a) dargestellt ist, und der entsprechenden Lage der Absorption zu etwa 4 nm abschätzen [129]. Mit der Gitterkonstanten des ZnS von $5,4 \text{ \AA}$ lässt sich mit rein geometrischen Überlegungen eine Zahl von etwa 800 Zinkatome an der Oberfläche der QDs abschätzen. Bei 6 Monolagen ZnS und 24 Manganatomen erhält man damit eine Mangankonzentration von etwa 0,5mol% in der ZnS-Hülle.

5.1.4 Herstellung eines funktionalisierten Polymers

Die Funktionalisierung von Nanopartikeln mit einer amphiphilen Polymerhülle führt zu einer Wasserlöslichkeit der sonst hydrophoben Partikel [142]. Zusätzlich können an die Anhydridringe des verwendeten Polymers weitere Moleküle gebunden werden [143]. Eine Skizze der Vorgehensweise für die Funktionalisierung mit amin-ATTO590 [123] der Frima ATTO-TEC GmbH ist in Abb. 5.4 dargestellt [144].

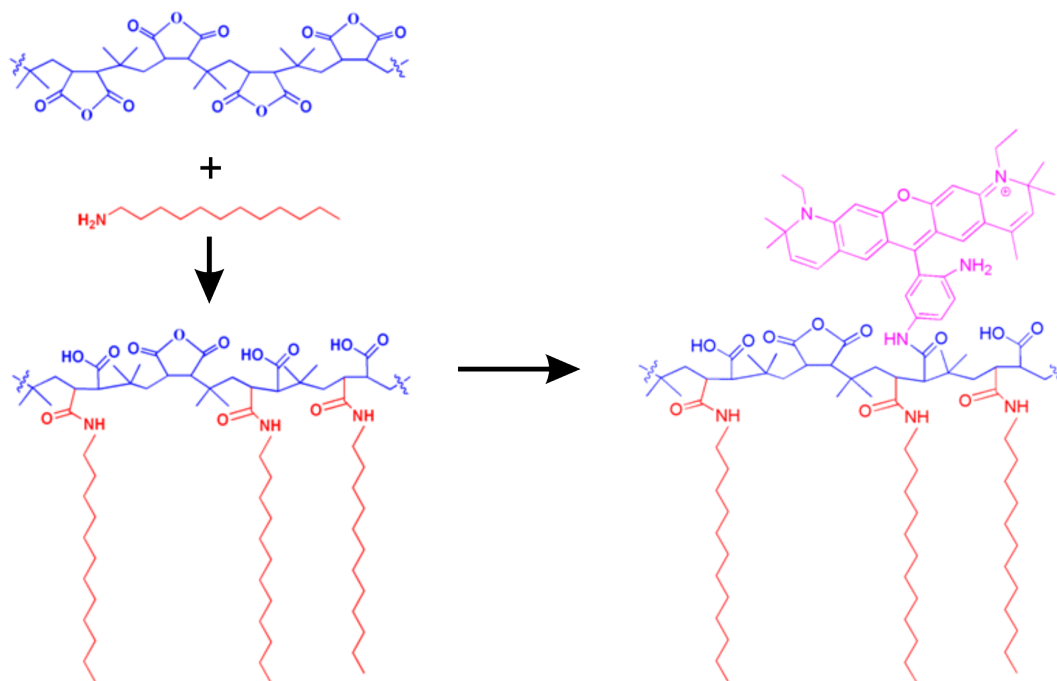


Abb. 5.4: Skizze der Synthese des amphiphilen Polymers aus einem hydrophilen Polymerrückrat (blau) und hydrophoben Seitenketten (rot). Ebenfalls gezeigt ist die anschließende Funktionalisierung mit ATTO590-Farbstoffmolekülen über die Anhydridringe.

Im ersten Schritt wird das amphiphile Polymer synthetisiert [145, 146]. Dafür wird Dodecylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2$), welches in Abb. 5.4 rot dargestellt ist, in Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Diese Lösung wird mit Poly(Isobutylen-alt-Maleic Anhydrid)(PMA) gemischt, welches in Abb. 5.4 in blau dargestellt ist. Durch Erhitzen im Ultraschallbad und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels erhält man PMA-Dodecylamine. Dieses besteht zum einen aus dem hydrophilen Teil des PMA und zum anderen aus dem hydrophoben Dodecylamine. Die jeweiligen Stoffmengen sind dabei so gewählt, dass 75% der Anhydridringe des PMA mit der Aminogruppe des Dodecylamine reagieren. Dadurch stehen 25% der Anhydridringe für eine weitere Modifikation zur Verfügung. Im nächsten Schritt werden die jeweiligen amin-ATTO-Farbstoffe an die Anhydridringe des PMA gebunden. Dabei ist in Abb. 5.4 exemplarisch der ATTO590-Farbstoff mit einer Aminogruppen-Funktionalisierung dargestellt. Optional können auch andere Farbstoffe, welche eine Aminogruppe besitzen, an den Anhydridringen des PMA binden. Die Verbindung der Farbstoffmoleküle mit dem Polymer wird

dabei in Chloroform durchgeführt. Über die gewählten Stoffmengen kann bestimmt werden, welcher Anteil an Anhydridringen mit Farbstoffmolekülen funktionalisiert ist. In der Regel werden die Mengen so gewählt, dass von den 25% der ursprünglich verbleibenden Anhydridgruppen weitere 2% mit den Farbstoffmolekülen reagieren. Die nominelle Farbstoffkonzentration von, in dem Fall, 2% bezieht sich somit auf die ursprüngliche Anzahl an vorhandenen Anhydridringen des Polymers. Die restlichen 23% der Anhydridringe verbleiben ohne Funktionalisierung.

5.1.5 Polymerbeschichtung von Nanopartikeln

Im nächsten Schritt werden die unterschiedlichen Nanopartikel mit dem amphiphilen PMA Polymer beschichtet. Die hier beschriebene Prozedur kann in gleicher Weise sowohl für AuNPs als auch Halbleiterquantenpunkte verwendet werden. Es kann dabei eine Beschichtung mit einem Polymer erfolgen, welches mit Farbstoffmolekülen funktionalisiert ist, oder demselben Polymer ohne Farbstoffe. Ebenso wie das Polymer liegen auch die QDs in einem organischen Lösungsmittel vor. Das Mischen der beiden Lösungen und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels führt zu einer Anlagerung der hydrophoben Seitenketten des PMA zwischen die hydrophoben Moleküle an der Oberfläche der Nanopartikel. Die Zugabe von Wasser zu dem getrockneten Pulver führt zu einer Öffnung der restlichen Anhydridringe durch Hydrolyse. Die so entstehende Carboxylgruppe spaltet in wässriger Lösung Wasserstoff ab, was zu einer negativen Ladung der äußeren Polymerhülle führt. Dies hat eine gegenseitige Abstoßung der polymerumhüllten Nanopartikel in wässriger Lösung zur Folge und resultiert in einer erhöhten Stabilität der kolloidalen Partikel [146].

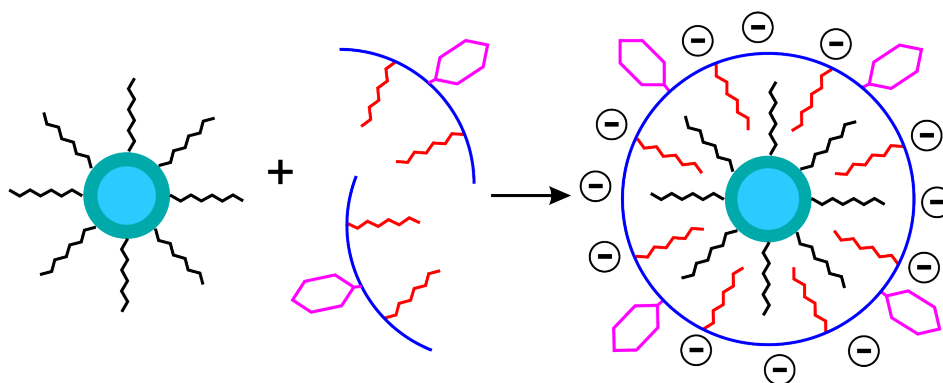


Abb. 5.5: Skizze zur Beschichtung von Nanopartikeln mit einem amphiphilen Polymer. Die hydrophoben Seitenketten (rot) an den Anhydridringen (blau) lagern sich an den ebenfalls hydrophoben Molekülen (schwarz) an der Oberfläche der Nanopartikel an. Die Anhydridringe sind teilweise mit Farbstoffmolekülen (lila) funktionalisiert.

In Abb. 5.5 ist der Vorgang der Polymerumhüllung von Nanopartikeln skizziert. In dem dort gezeigten Fall ist das Polymer mit Molekülen funktionalisiert. Das letzte Bild zeigt die vollständig umhüllten Partikel mit einer funktionalisierten Polymerhülle und einer negativ geladenen Außenhülle. Um eine vollständige Umhüllung der Nanopartikel zu gewährleisten, wird das amphiphile Polymer im Überschuss angeboten. Dies führt in



Abb. 5.6: Bilder der Gel-Elektrophorese für die Trennung von polymerumhüllte AuNPs (a, b, c) und QDs (d, e) von leeren Polymermizellen. Die Bilder (a), (d) und (e) sind unter UV-Anregung aufgenommen. Erläuterungen der jeweiligen Banden sind im Text zu finden.

wässriger Lösung zusätzlich zur Bildung von leeren Polymermizellen, mit nach innen gerichteten hydrophoben Seitenketten.

Im Anschluss an die Synthese müssen die polymerumhüllten QDs von den leeren Mizellen getrennt werden. Dies wird mit der Gel-Elektrophorese erreicht [145]. Dafür werden die zu trennenden QD-Konjugate in Agarose-Gel gegeben und ein elektrisches Feld angelegt. Die negativ geladenen Partikel bewegen sich dabei in Richtung der Anode. Leere Mizellen bewegen sich aufgrund der geringen Größe schneller durch das Gel als polymerumhüllte QDs oder AuNPs. In Abb. 5.6 sind Kameraaufnahmen verschiedener Konjugate unter UV-Licht nach der Gel-Elektrophorese dargestellt. Der Pluspol des angelegten elektrischen Feldes befindet sich in den Bildern am oberen Rand. Die Bewegungsrichtung der negativ geladenen Teilchen verläuft somit vom unteren Teil des Bildes in den oberen. Am jeweils rechten und linken Rand der einzelnen Bilder ist die interne Referenz in Form von kommerziell erhältlichen 10 nm großen AuNPs markiert. In Abb. 5.6(a) ist die Trennung von polymerumhüllten QDs und leeren Polymermizellen zu erkennen. An die Polymerhülle sind jeweils ATTO590-Farbstoffmoleküle gebunden, was die intensive rote Farbe unter UV-Anregung erklärt. Im oberen Teil sind die leeren Mizellen auszumachen, während direkt unterhalb dieser die größeren, und damit im elektrischen Feld langsameren, polymerumhüllten AuNPs zu erkennen sind. In Abb. 5.6(b) ist die selbe Probe ohne UV-Anregung dargestellt, wobei sich die beiden Banden immer noch gut voneinander trennen lassen. Polymerumhüllte AuNPs ohne Farbstoffmoleküle in der Hülle sind in Abb. 5.6(c) dargestellt. Hier ist nur eine Bande zu erkennen, welche den polymerumhüllten AuNPs zugeordnet werden kann, da

die leeren Mizellen hier nicht sichtbar sind. In Abb. 5.6(d) ist die Trennung von jeweils mit ATTO590-Farbstoffmolekülen funktionalisierten polymerumhüllten CdSe/ZnS-QDs und leeren Polymermizellen unter UV-Anregung gezeigt. Auch hier sind die kleineren, und damit im elektrischen Feld schnelleren, leeren Mizellen im oberen Bereich auszumachen und direkt unterhalb dieser die QD-Farbstoffkonjugate. In Abb. 5.6(e) ist die Gel-Elektrophorese von polymerumhüllten CdSe/ZnS-QDs ohne Farbstoffmoleküle unter UV-Anregung dargestellt. Für die Trennung der jeweiligen Konjugate wird die Gel-Elektrophorese für jeweils eine Stunde bei einem elektrischen Feld von 10 V/cm durchgeführt. Die entsprechenden Banden werden im Anschluss an die Elektrophorese aus dem Gel geschnitten und in eine Dialysemembran eingebracht. Durch das erneute Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Partikel von dem Gel getrennt. Im Anschluss daran werden die Partikel gewaschen und zentrifugiert. Eine mehrfache Durchführung dieser Prozedur führt zu einer besseren Trennung von polymerumhüllten Konjugaten und leeren Mizellen.

5.2 Kinetisches Modell unterschiedlicher Quantenpunktkonjugate

Halbleiternanostrukturen wie CdSe-QDs besitzen im Vergleich zum Festkörpermateriale [147, 148] erstaunlich lange exzitonische Lebensdauern [149, 150]. Der Grund für diese langen Lebensdauern liegt in der Aufspaltung zwischen dem exzitonischen Singulett- und Triplett-Zustand [151]. Diese Aufspaltung liegt auch im Festkörpervolumen vor, ist aber mit 0,13 meV so gering, dass der Triplettzustand immer durch thermische Anregung entleert wird [152]. Für kleinere QDs erhöht sich aufgrund der zunehmenden Lokalisierung der Ladungsträger allerdings die Austauschwechselwirkung von Elektron- und Lochwellenfunktion. Eine erhöhte Austauschwechselwirkung führt zu einer Zunahme der Aufspaltung von Singulett- und Triplett-Zustand. Der tiefer liegende Triplett-Zustand wird aufgrund des optischen Spinverbots des Übergangs auch als dunkles Exziton bezeichnet und kann nicht direkt beobachtet werden [153]. Eine thermisch aktivierte Speisung aus diesem dunklen Exziton in den Singulett-Zustand führt letztlich zu einer langen Lebensdauer des Singulett-Übergangs. Zusätzlich zu dieser Aufspaltung von Singulett- und Triplett-Zustand kann auch noch eine weitere energetische Aufspaltung der exzitonischen Niveaus stattfinden, wenn asymmetrische QDs vorliegen [151]. Für die hier vorliegende Diskussion werden aber lediglich sphärische QDs angenommen, bei denen keine zusätzliche Aufspaltung auftritt.

5.2.1 Kinetische Gleichungen der Quantenpunkte

Die exzitonische Anregung des isolierten QD soll, entsprechend der Aufspaltung des Singulett- und Triplett-Zustands, als ein Drei-Niveau-System betrachtet werden [152, 154]. In Abb. 5.7(a) ist eine Skizze des entsprechenden Energieschemas dargestellt. Dabei wird der Grundzustand des QD mit G_{QD} bezeichnet. Die Singulett- und Triplett-Zustände der exzitonischen Anregung werden jeweils mit S und T bezeichnet. Die Pfeile deuten die möglichen Transferprozesse zwischen den einzelnen Niveaus an. Aus dem

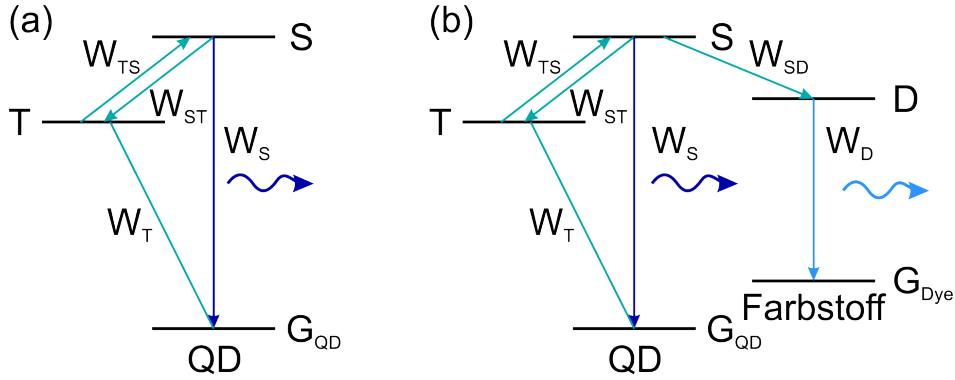


Abb. 5.7: Schema der energetischen Niveaus in einem QD (a) und einem QD-Farbstoffkonjugat (b). Die Pfeile zeigen mögliche energetische Übergänge an, wobei sie mit den entsprechenden Raten $W \propto 1/\tau$ gekennzeichnet sind. Die geschwungenen Pfeile geben strahlenden Übergänge an.

Singulett-Zustand kann das Exziton entweder strahlend mit einer Rate W_S rekombinieren, oder nicht strahlend mit der Rate W_{ST} in den Triplett-Zustand übergehen. Aus dem Triplett-Zustand kann das Exziton mit der Rate W_T in den Grundzustand rekombinieren. Diese Rekombination ist aufgrund des Spinverbots meist durch die Wechselwirkung mit optischen [155, 156] oder akustischen Phononen bedingt [157]. Aus dem Triplett-Zustand T kann das Exziton auch thermisch wieder in den Singulett-Zustand S angeregt werden [158]. Dies geschieht entsprechend mit der Rate W_{TS} . Um die zeitliche Änderung der Besetzung des Singulett-Zustands zu beschreiben, müssen die gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung in Gleichung 5.3 und 5.4 für die beiden angeregten Zustände S und T gelöst werden [159]:

$$\frac{dn_S(t)}{dt} = n'_S(t) = (-W_S - W_{ST}) \times n_S(t) + W_{TS} \times n_T(t) \quad (5.3)$$

$$\frac{dn_T(t)}{dt} = n'_T(t) = W_{ST} \times n_S(t) - (W_{TS} + W_T) \times n_T(t). \quad (5.4)$$

Dabei bezeichnen n_S und n_T jeweils die Besetzungszahlen des Singulett- und Triplett-Zustands. Der Singulett-Zustand n_S besitzt in diesem Fall zwei Verlustkanäle mit der Rate W_S und W_{ST} , wird aber mit der Rate W_{TS} aus dem Triplett-Zustand gespeist. Die Besetzung des Triplett-Zustands n_T wiederum verringert sich mit den Raten W_{TS} und W_T , wird aber durch den Singulett-Zustand mit der Rate W_{ST} gespeist. Die Lösung für das zeitliche Besetzungsverhalten des Singulett-Zustands ist in Gleichung 5.5 gegeben, wobei n_S^0 und n_T^0 die anfänglichen Besetzungszahlen des Singulett und Triplett-Zustands für $t = 0$ angeben.

$$\begin{aligned} n_S(t) = & \frac{(\sqrt{\gamma} + W_S + W_{ST} - W_T - W_{TS}) n_S^0 - 2W_{TS}n_T^0}{2\sqrt{\gamma}} \times e^{-\frac{1}{2}t(W_S+W_{ST}+W_T+W_{TS}+\sqrt{\gamma})} \\ & + \frac{(\sqrt{\gamma} - W_S - W_{ST} + W_T + W_{TS}) n_S^0 + 2W_{TS}n_T^0}{2\sqrt{\gamma}} \times e^{-\frac{1}{2}t(W_S+W_{ST}+W_T+W_{TS}-\sqrt{\gamma})} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Für eine Vereinfachung wurde die Konstante γ eingeführt, welche gegeben ist durch:

$$\gamma = (W_S + W_{ST} + W_T + W_{TS})^2 - 4[W_{ST}W_T + W_S(W_T + W_{TS})]. \quad (5.6)$$

Die Gesamtabklingrate im Exponenten des ersten Terms in Gleichung 5.5 ist stets größer als die des zweiten Terms. Daraus folgt, dass der erste Term ein schnelles Abklingen widerspiegelt, wohingegen der zweite Term ein langsames Abklingen zeigt. Da experimentell nicht die einzelnen Transferraten sondern lediglich die Gesamtabklingraten bestimmt werden können, ist in Gleichung 5.7 eine vereinfachte Form des zeitlichen Abklingens dargestellt. Dabei wird immer davon ausgegangen, dass die gemessene Lumineszenzintensität des QD n_{QD} direkt proportional zu der Besetzung des Singulett-Zustands n_S ist.

$$n_{QD} = n_{QD}^a \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{QD}}\right) + n_{QD}^b \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_t}\right) \quad (5.7)$$

In Gleichung 5.7 ist das schnelle Abklingen mit $W_{QD} = 1/\tau_{QD}$ und das langsame mit $W_t = 1/\tau_t$ zusammengefasst. Hierbei ist zu beachten, dass sowohl τ_{QD} als auch τ_t aus einem Wechselspiel aller beteiligten Übergangsraten resultiert und nicht einer einzelnen Übergangszeit zugeordnet werden kann. Auch die Vorfaktoren sind durch die beteiligten Raten sowie die anfänglichen Besetzungen der einzelnen Niveaus bestimmt. Da diese aber experimentell oft als Anpassungsparameter dienen, werden auch sie zu n_{QD}^a und n_{QD}^b zusammengefasst. Ein experimentell bestimmtes PL-Abklingen lässt sich somit trotz des komplexen Wechselspiels der einzelnen energetischen Niveaus mit einer bi-exponentiellen Funktion beschreiben.

5.2.2 Kinetische Gleichungen der Quantenpunkt-Farbstoffkonjugate

Im vorherigen Kapitel wurde die zeitliche Änderung der Besetzung angeregter Zustände eines einzelnen QD beschrieben. Es soll nun erläutert werden, inwiefern sich das zeitliche Abklingen verändert, wenn der Energietransfer zu einem Farbstoffmolekül stattfindet. Auch wenn die anfängliche Beschreibung sich auf den Transfer zu einem einzelnen Farbstoffmolekül beschränkt, kann diese auf den Transfer zu mehreren Farbstoffmolekülen übertragen werden. In Abb. 5.7(b) ist das Energieschema eines QD mit einem daran gebundenen Farbstoffmolekül dargestellt. Der Farbstoff wird dabei als einfaches Zwei-Niveau-System mit den angeregten Zustand D und dem Grundzustand G_{Dye} beschrieben. Das Drei-Niveau-System des QD bleibt dabei fast unverändert. Einzig der Transfer vom Singulett-Zustand S in den angeregten Zustand des Farbstoffs D mit einer Rate W_{SD} wurde berücksichtigt. Der Farbstoff selbst kann über die strahlende Rekombination mit der Rate W_D in den Grundzustand G_{Dye} übergehen.

Die Ratengleichungen für die Besetzung der einzelnen Zustände des QD n_S und n_T , sowie die Besetzung des angeregten Farbstoffmoleküls n_D ergibt sich dann wie folgt:

$$n'_S(t) = (-W_S - W_{ST} - W_{SD}) \times n_S(t) + W_{TS} \times n_T(t) \quad (5.8)$$

$$n'_T(t) = W_{ST} \times n_S(t) - (W_{TS} + W_T) \times n_T(t) \quad (5.9)$$

$$n'_D(t) = W_{SD} \times n_S(t) - W_D \times n_D(t). \quad (5.10)$$

Die zeitliche Änderung der Besetzung des Singulett-Zustands des QD n_S ergibt sich dann aus der Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung [159] zu:

$$n_S(t) = n_{QD}^a \times \exp\left(-\frac{1}{2}t\left(W_S + W_{ST} + W_T + W_{TS} + W_{SD} + \sqrt{\delta}\right)\right) + n_{QD}^b \times \exp\left(-\frac{1}{2}t\left(W_S + W_{ST} + W_T + W_{TS} + W_{SD} - \sqrt{\delta}\right)\right). \quad (5.11)$$

Für die zeitliche Änderung der Farbstoffanregung n_D ergibt sich entsprechend folgender Ausdruck:

$$n_D(t) = n_{Dye}^a \times \exp(-t \times W_D) + n_{Dye}^b \times \exp\left(-\frac{1}{2}t\left(W_S + W_{ST} + W_T + W_{TS} + W_{SD} + \sqrt{\delta}\right)\right) + n_{Dye}^c \times \exp\left(-\frac{1}{2}t\left(W_S + W_{ST} + W_T + W_{TS} + W_{SD} - \sqrt{\delta}\right)\right). \quad (5.12)$$

Sowohl in Gleichung 5.11 als auch in Gleichung 5.12 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit die Konstante δ eingeführt. Sie ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\delta = (W_S + W_{SD} + W_{ST} + W_T + W_{TS})^2 - 4(W_S + W_{ST} + W_{SD})W_T - 4(W_S + W_{SD})W_{TS}. \quad (5.13)$$

Die einzelnen Vorfaktoren der jeweiligen Exponentialfunktionen n_{QD}^a , n_{QD}^b , n_{Dye}^a , n_{Dye}^b und n_{Dye}^c wurden hier bereits zusammengefasst. Wie schon bei der zeitlichen Änderung der Besetzung eines QD ohne Farbstoffmolekül, sind die Vorfaktoren sowohl durch die Anfangsbesetzung der einzelnen Niveaus als auch durch die einzelnen Transferraten bestimmt. Da die Vorfaktoren aber lediglich als freie Parameter bei der Anpassung experimentell bestimmter Transienten dienen, soll hier nicht näher auf diese eingegangen werden. Ein Vergleich des Besetzungsverhaltens mit der Zeit vom isolierten QD und vom QD mit gebundenem Farbstoffmolekül, zeigt deutliche Ähnlichkeiten zwischen den beiden Verläufen (siehe Gleichung 5.5 und 5.11). Das Abklingverhalten des Singulett-Zustands des QD folgt auch in Anwesenheit eines Farbstoffmoleküls einem bi-exponentiellen Verlauf. Wie auch zuvor deutlich wurde, lassen sich die einzelnen Terme im Exponenten der jeweiligen Funktion zu einfachen Ausdrücken zusammenfassen. Wenn dabei der Transfer vom QD zum Farbstoffmolekül mit der Rate W_{SD} isoliert betrachtet werden soll, lässt sich das zeitliche Verhalten der QD-Anregung des Singulett-Zustands n_{QD} wie folgt ausdrücken:

$$n_{QD} = n_{QD}^a \times \exp(-t(W_{QD} + \epsilon_1 \times W_{SD})) + n_{QD}^b \times \exp(-t(W_t + \epsilon_2 \times W_{SD})) \quad (5.14)$$

$$\approx n_{QD}^a \times \exp(-t(W_{QD} + N \times W_{FRET})) + n_{QD}^b \times \exp(-t \times W_t) \quad (5.15)$$

$$= n_{QD}^a \times \exp\left(-t\left(\frac{1}{\tau_{QD}} + \frac{N}{\tau_{FRET}}\right)\right) + n_{QD}^b \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_t}\right) \quad (5.16)$$

$$= n_{QD}^a \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{QD}^{eff}}\right) + n_{QD}^b \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_t}\right). \quad (5.17)$$

Im ersten Schritt wurde dabei die Transferrate W_{SD} als $N \times W_{FRET}$ ausgedrückt. Da W_{SD} allgemein den Transfer vom QD zum Farbstoff angibt, kann der Ausdruck dabei nachträglich verallgemeinert werden, sofern die Transferraten zu den einzelnen Farbstoffmolekülen als gleich angesehen werden können. Hierbei gibt N die Anzahl an Farbstoffen mit der Transferwahrscheinlichkeit W_{FRET} an. Der Faktor ϵ_1 in Gleichung 5.14 kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, ist aber für die hier in Frage kommenden Raten ungefähr 1. Ganz allgemein gilt allerdings keine Gleichheit von W_{FRET} und W_{SD} . Als weitere Näherung wurde der Faktor ϵ_2 in Gleichung 5.14 gleich 0 gesetzt. Durch die Prüfung sehr unterschiedlicher Wertebereiche der einzelnen Raten kann gezeigt werden, dass ϵ_2 ungefähr 0 ist. Zusätzlich zeigen die experimentell bestimmten Transienten keinerlei Änderung der langsamen Zeitkonstante W_t in Anwesenheit von Farbstoffmolekülen, was die Annahme von $\epsilon_2 = 0$ ebenfalls rechtfertigt. Die schnelle Rekombination τ_{QD} und die Transferzeit τ_{FRET} lassen sich wie folgt zu einer schnellen Effektivzeit τ_{QD}^{eff} zusammenfassen:

$$\frac{1}{\tau_{QD}^{eff}} = \frac{1}{\tau_{QD}} + \frac{N}{\tau_{FRET}}. \quad (5.18)$$

Das zeitliche Besetzungsverhalten der Farbstoffanregung im QD-Farbstoffkonjugat aus Gleichung 5.12 lässt sich entsprechend Gleichung 5.19 umformen zu:

$$n_{Dye} = n_{Dye}^a \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Dye}}\right) + n_{Dye}^b \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{QD}^{eff}}\right) + n_{Dye}^c \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_t}\right). \quad (5.19)$$

Dabei fällt die Ähnlichkeit zum zeitlichen Verlauf der QD-Anregung in Gleichung 5.17 auf. Das zeitliche Verhalten der Anregung des Farbstoffs besitzt lediglich einen zusätzlichen Exponentialterm, dessen Abklingen ($\tau_{Dye} = 1/W_{SD}$) der Rekombinationszeit des isolierten Farbstoffmoleküls entspricht. Die beiden Zeitkonstanten τ_{QD}^{eff} und τ_t entsprechen denen des zeitlichen Abklingens der QD-Anregung im QD-Farbstoffkonjugat. Ein Energietransfer über Reabsorption ist in den Ratengleichungen nicht berücksichtigt, da sich dieser Effekt in keiner Veränderung der auftretenden Zeitkonstanten niederschlägt. Lediglich die Vorfaktoren n_{Dye}^a , n_{Dye}^b und n_{Dye}^c werden durch Reabsorption beeinflusst.

5.3 Farbstoffmoleküle an unterschiedlichen Nanopartikeln

Über die in Kapitel 5.1.5 beschriebene Methode der Polymerumhüllung ist es möglich Farbstoffmoleküle an unterschiedliche Nanopartikel zu binden. Aufgrund des sich dadurch ergebenden geringen Abstands von wenigen Nanometern zwischen den jeweiligen Nanopartikeln und den Farbstoffmolekülen, kann ein effektiver Energietransfer von den Nanopartikeln zu den Farbstoffen stattfinden. Um diesen Energietransfer im Detail zu untersuchen, werden unterschiedliche Farbstoffmoleküle jeweils an AuNPs, CdSe/Zns-QDs und mangandotierte CdS/ZnS-QDs gebunden. Im Folgenden sollen die optischen Eigenschaften dieser Konjugate diskutiert werden. Für die Untersuchung des Energietransfers ist speziell eine Analyse der zeitlichen Änderung der Lumineszenzintensität besonders wichtig. Im Hinblick auf die verschiedenen Anwendungsgebiete von organischen Farbstoffmolekülen, ist vor allem die Änderung des Lumineszenzabklingens der Farbstoffmoleküle durch die Anwesenheit von unterschiedlichen Nanopartikeln von Interesse.

5.3.1 Farbstoffmoleküle an Goldnanopartikeln

Polymerumhüllte Goldnanopartikel mit daran gebundenen Farbstoffmolekülen, sind im Bezug auf ihre Größe und ihre Stabilität vergleichbar mit QD-Farbstoffkonjugaten und eignen sich damit als Referenzsystem für sensorspezifische Anwendungen. Dafür ist es allerdings wichtig den Einfluss der AuNPs auf das Photolumineszenzspektrum als auch auf das zeitliche Abklingverhalten der PL von daran gebundenen Farbstoffmolekülen zu kennen. Im Folgenden werden ausschließlich AuNPs verwendet, deren Polymerhülle mit ATTO590-Farbstoffmolekülen funktionalisiert sind. Die Resultate lassen sich aber auf ähnliche Farbstoffmoleküle übertragen. Um den Einfluss der AuNPs auf den ATTO590-Farbstoff zu untersuchen, werden zwei unterschiedliche Systeme spektroskopisch untersucht. Bei dem ersten System handelt es sich um leere Polymermizellen, an welche ATTO590-Moleküle mit einer nominellen Konzentration von 2% gebunden sind. Das zweite System besteht aus der gleichen Polymerhülle und selber Farbstoffkonzentration mit einem AuNP in der Mitte der Polymerhülle. Der Durchmesser der AuNPs beträgt dabei $4,8 \pm 0,7$ nm (siehe Kapitel 5.1.2).

In Abb. 5.8(a) ist das normierte Photolumineszenzspektrum des ATTO590-Farbstoffs für Farbstoffmoleküle in leeren Polymermizellen, und in polymerumhüllten AuNPs gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Lumineszenzmaximum des ATTO590-Farbstoffs in beiden Fällen bei etwa 620 nm liegt. Ein Einfluss des AuNP auf das Emissionsspektrum des Farbstoffs kann nicht festgestellt werden. In Abb. 5.8(b) ist das zeitliche Abklingen der Farbstofflumineszenz für ATTO590-Moleküle in leeren Polymermizellen und am AuNP dargestellt. Die Transienten sind dabei auf das zeitliche Maximum in der Anregung normiert. Auch hier ist keine Änderung des Abklingverhaltens der Farbstofflumineszenz durch den AuNP gegenüber den Farbstoffmolekülen in den leeren Polymermizellen feststellbar. In beiden Fällen lassen sich die Transienten in guter Übereinstimmung mit einem mono-exponentiellen Abklingen anpassen. Die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls besitzt dabei einen Wert von 4,5 ns. Die hier bestimmte Zeitkonstante besitzt einen deutlich größeren Wert als die Abklingkonstan-

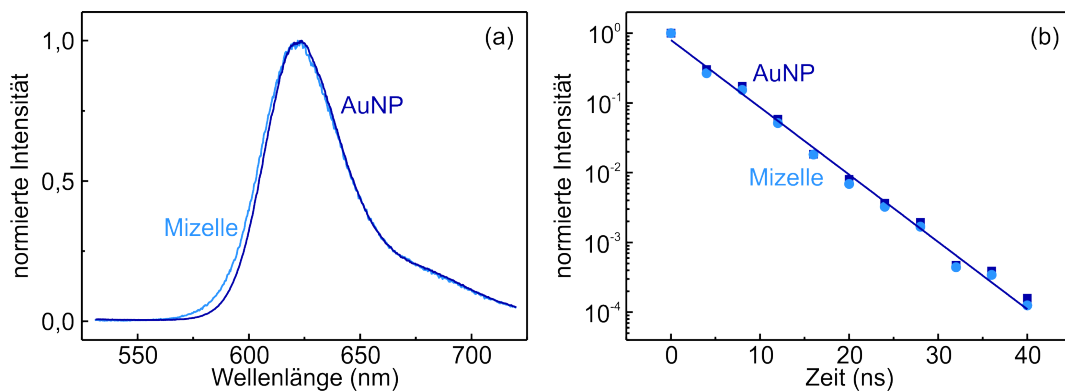


Abb. 5.8: Spektrum (a) und zeitliches Abklingen (b) der Farbstofflumineszenz für ATTO590-Farbstoffmoleküle an AuNPs und in leeren Polymermizellen. Die durchgezogene Linie in (b) gibt eine mono-exponentiellen Anpassung mit einer Zeitkonstante von 4,5 ns wieder.

te des Lasers von etwa 1 ns. Die Zeitkonstante von 4,5 ns ist damit dem tatsächlichen Abklingen der Farbstofflumineszenz zuzuordnen und ist nicht experimentell limitiert.

In der Literatur wird häufig von einem deutlichen Effekt der Fluoreszenzlöschung durch die Anwesenheit von AuNPs in der Nähe von Farbstoffmolekülen berichtet [160, 161]. Dabei wird durch die AuNPs sowohl die Intensität [162] als auch die Lebensdauer [163] der Lumineszenz der Farbstoffe drastisch verringert. Der Effekt der Fluoreszenzlöschung ist sehr stark von der Größe der AuNPs [164] als auch von dem Abstand [165] zwischen AuNP und Farbstoffmolekül abhängig. In dem von uns untersuchten System aus AuNPs mit ATTO590-Molekülen in der Polymerhülle der Partikel konnte kein Einfluss der etwa 5 nm großen Partikel auf die Farbstofflumineszenz beobachtet werden.

5.3.2 Farbstoffmoleküle an CdSe/ZnS-Quantenpunkten

Im Folgenden soll untersucht werden, inwiefern die lange Lebensdauer von Halbleiterquantenpunkten dazu genutzt werden kann, eine drastische Erhöhung der Lumineszenzlebensdauer von Farbstoffmolekülen herbeizuführen. Die Grundlage hierfür bildet dabei der Energietransfer der Anregungsenergie vom QD zum Farbstoffmolekül. Um den Einfluss des QD auf die Farbstoffmoleküle zu untersuchen, werden drei unterschiedliche Systeme spektroskopisch untersucht. Leere Polymernizellen mit daran gebundene ATTO590-Farbstoffmolekülen werden mit polymerumhüllten QDs verglichen. Dabei werden QDs sowohl mit als auch ohne daran gebundene Farbstoffmoleküle untersucht. Die Farbstoffkonzentration in den jeweiligen Polymerhüllen ist in allen Fällen nominell 2%.

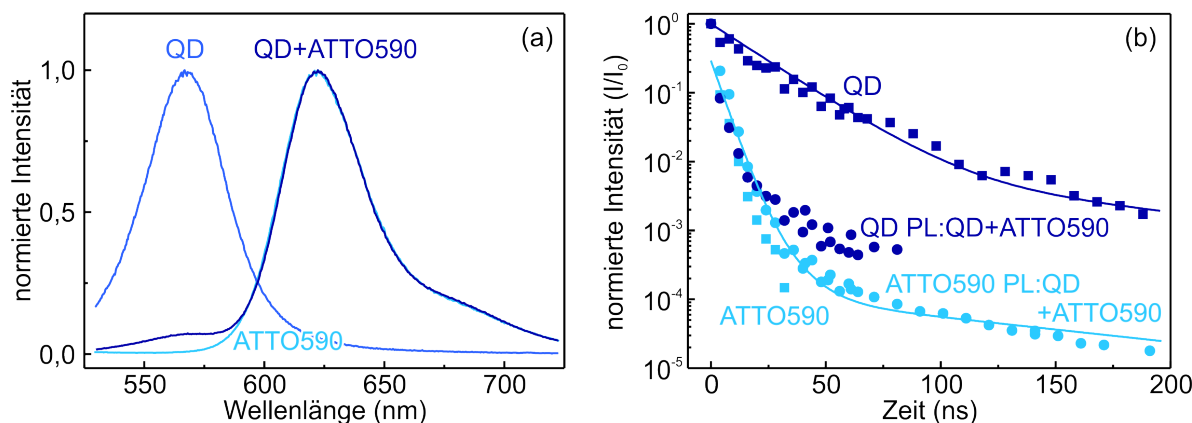


Abb. 5.9: Normierte Lumineszenzspektren (a) und zeitliches Lumineszenzabklingen (b) von QD, ATTO590 und QD-ATTO590-Konjugat. Die durchgezogenen Linien in (b) entsprechen einer bi-exponentiellen Anpassung für den reinen QD und einer dreifach-exponentiellen Anpassung für die Farbstofflumineszenz im QD-ATTO590-Konjugat.

In Abb. 5.9(a) sind die normierten Lumineszenzspektren vom QD, vom QD-ATTO590-Konjugat und von ATTO590-Molekülen in leeren Polymernizellen gegenüber gestellt. Der reine QD zeigt eine deutliche Lumineszenzbande mit einem Emissionsmaximum bei etwa 570 nm. Der reine ATTO590-Farbstoff in leeren Polymernizellen zeigt eine pro-

minente Lumineszenzbande mit einem Maximum bei etwa 620 nm. Das PL-Spektrum des QD-Farbstoffkonjugats wird deutlich durch die Lumineszenzbande des ATTO590-Farbstoffs dominiert. Zusätzlich ist aber auch eine schwache Lumineszenzbande bei niedrigeren Wellenlängen zu erkennen, welche der PL des QD zugeordnet werden kann. Es ist zu erkennen, dass weder die Lumineszenzbande des QD noch die des ATTO590-Farbstoffs eine spektrale Verschiebung durch die gegenseitige Bindung erfahren. In Abb. 5.9(b) ist das zeitliche Verhalten der Lumineszenzbanden, für die in (a) gezeigten Konjugate, dargestellt. Gezeigt sind die Lumineszenzabklingkurven des Farbstoffs und des QD für die jeweils isolierten Systeme als auch für das QD-Farbstoffkonjugat. Das PL-Abklingen des reinen QD zeigt das typische bi-exponentielle Verhalten (dunkle Quadrate). Eine Anpassung nach Gleichung 5.7 ergibt eine schnelle Zeitkonstante τ_{QD} von etwa 20 ns und eine langsame Komponente τ_t von 120 ns. Die Anwesenheit von ATTO590-Farbstoffmolekülen in der Polymerhülle des QD führt zu einem deutlich schnelleren Abklingen der QD-PL (dunkle Kreise). Die langsame Abklingkonstante τ_t bleibt dabei unverändert, lediglich die schnelle Zeitkonstante τ_{QD} wird deutlich verringert. Für das Abklingverhalten der ATTO590-Farbstofflumineszenz zeigt sich ein Gegenteiliges Verhalten. Die PL von Farbstoffmolekülen in leeren Polymermizellen zeigt, wie im vorherigen Kapitel bereits besprochen, ein mono-exponentielles Abklingverhalten mit einer Lebensdauer von 4,5 ns (helle Quadrate). Im QD-Farbstoffkonjugat läuft das Abklingen der Farbstofflumineszenz dagegen deutlich verlangsamt ab (helle Kreise). Unmittelbar nach der Anregung entspricht das Lumineszenzabklingen dem des reinen Farbstoffs, während zu späten Zeiten nach der Anregung der Einfluss des QD auf das Abklingen der Farbstofflumineszenz deutlich wird. Eine Anpassung nach Gleichung 5.19 ergibt für die langsame Komponente des Abklingens τ_t die selbe Zeitkonstante wie für den reinen QD.

Die Kopplung der ATTO590-Farbstoffmoleküle an den QD führt somit zu einem sehr effektiven Energietransfer vom QD zum Farbstoff. Dabei spielt sowohl die Reabsorption der QD-PL am Farbstoff eine wichtige Rolle als auch der strahlungslose Energietransfer vom angeregten QD zum Farbstoff [166]. Der Energietransfer vom QD zum Farbstoff führt dabei zu einer Erhöhung der Lebensdauer der Farbstofflumineszenz im QD-Farbstoffkonjugat im Vergleich zum Farbstoffmolekül in leeren Polymermizellen.

5.3.3 Farbstoffmoleküle an mangandotierten CdS/ZnS-Quantenpunkten

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Kopplung von Farbstoffmolekülen an Halbleiterquantenpunkte zu einer deutlichen Erhöhung der Lebensdauer der Farbstofflumineszenz führt. Das langsame Abklingen der Farbstofflumineszenz in QD-Farbstoffkonjugaten besitzt eine Zeitkonstante im Bereich von 100 ns. Mit Hilfe von mangandotierten QDs soll die zeitliche Abklingkonstante nochmals um mehrere Größenordnungen erhöht werden. Es werden CdS/ZnS-QDs untersucht deren ZnS-Hülle mit einer Mangankonzentration von etwa 0,5 mol% dotiert sind. Bevor der Energietransfer zwischen mangandotierten CdS/ZnS-QDs und daran gekoppelten Farbstoffmolekülen untersucht wird, muss der Einfluss der Manganionen auf die Photolumineszenz der QDs näher betrachtet werden.

In Abb. 5.10(a) sind die Lumineszenzspektren von mangandotierten und undotierten

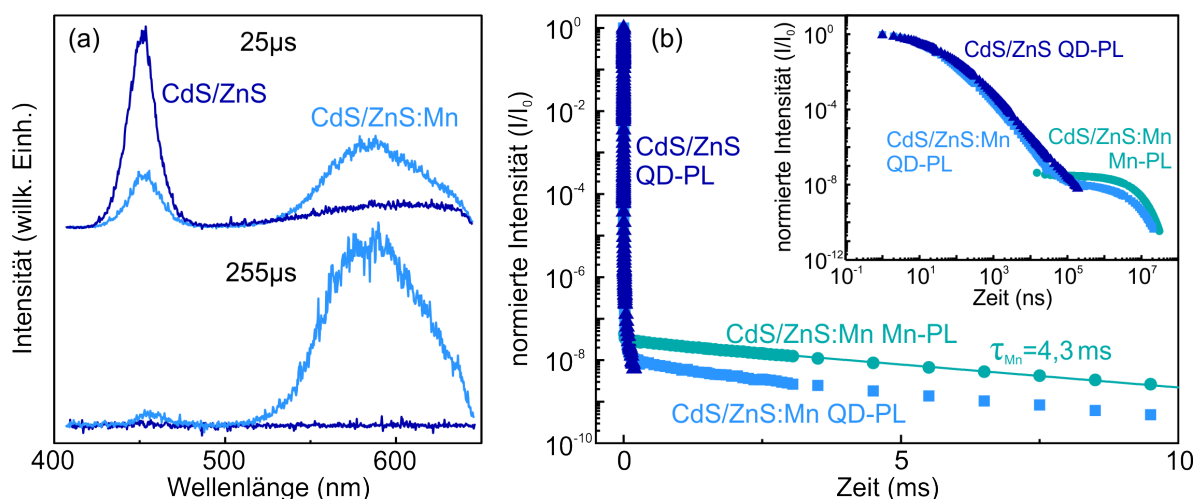


Abb. 5.10: Lumineszenzspektren (a) und -abklingen (b) für manganotierte und undotierte CdS/ZnS-QDs. In (a) sind Lumineszenzspektren zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung dargestellt; die vertikale Verschiebung dient der Übersichtlichkeit. In (b) ist das Abklingen der QD-Lumineszenz und der Manganlumineszenz gezeigt. Die durchgezogene Linie gibt eine mono-exponentielle Anpassung für die Manganlumineszenz wieder. Im Inset sind die Transienten in doppelt logarithmischer Auftragung dargestellt.

QDs zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung dargestellt. Zu einem Zeitpunkt von 25 μ s nach der Anregung ist für die dotierten und die undotierten QDs die Lumineszenzbande der exzitonen Rekombination der QDs bei 450 nm zu erkennen. Die manganotierten QDs zeigen zusätzlich eine breite Lumineszenzbande bei 580 nm, welche dem internen $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ -Übergang des Mangans im ZnS zugeordnet werden kann [48]. Im Spektrum 255 μ s nach der Anregung in Abb. 5.10(a) ist diese Manganlumineszenz in den dotierten QDs besonders deutlich. Weiterhin ist die exzitonen Lumineszenzbande der QDs bei 450 nm in den manganotierten QDs ebenfalls zu erkennen. Für die undotierten CdS/ZnS-QDs ist zu großen Zeiten nach der Anregung keinerlei Lumineszenz mehr sichtbar. In Abb. 5.10(b) ist das zeitliche Abklingen der unterschiedlichen Lumineszenzbanden für die dotierten und die undotierten CdS/ZnS-QDs dargestellt. Das Inset zeigt das selbe PL-Abklingen, allerdings bei doppelt logarithmischer Auftragung. Die PL der undotierten QDs bei 450 nm kann bis zu 100 μ s nach der Anregung beobachtet werden. Besonders in der doppelt logarithmischen Auftragung wird das nicht-exponentielle Abklingen deutlich. Die Transiente folgt ab etwa 20 ns nach der Anregung einem Potenzgesetz, was einer Geraden in dieser Art der Auftragung entspricht. Ein vergleichbares Zeitverhalten wurde bereits an ähnlichen QDs beobachtet [167] und mit dem von QDs her bekannten *Blinking* in Verbindung gebracht [168, 169]. *Blinking* bezeichnet dabei unter Anregung das zufällige wechseln eines QD von einem aktiven, strahlenden in einen passiven, nicht-strahlenden Zustand [170]. Dabei zeigt der QD im passiven Zustand, aufgrund seiner Ionisierung keinerlei PL [171]. Die Häufigkeit dieser aktiven und passiven Zustände in Abhängigkeit der Dauer des jeweiligen Zustands folgt dabei ebenfalls einem Potenzgesetz [172]. Der genaue Ursprung dieses Verhaltens bleibt aufgrund der Vielzahl von möglichen Ursachen [173] weiterhin ungeklärt und soll im

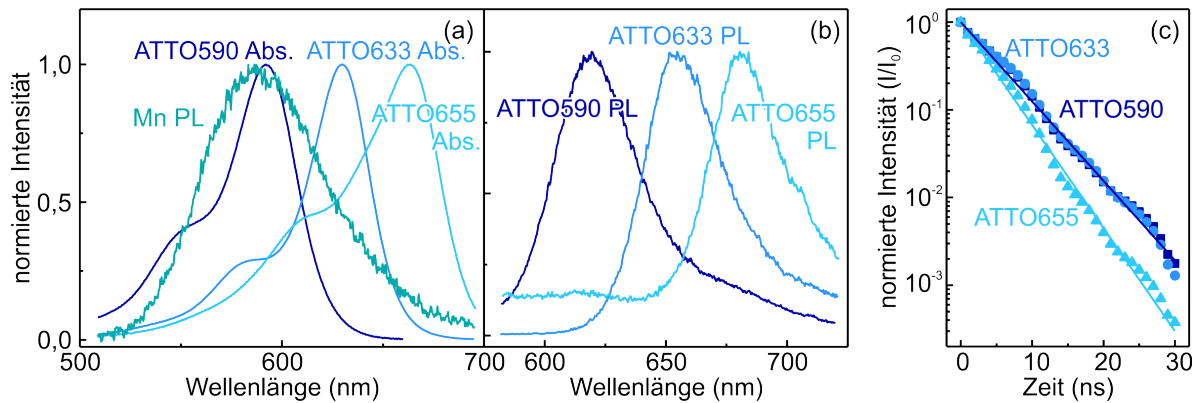


Abb. 5.11: Normierte PL- und Absorptionsspektren für unterschiedliche Farbstoffmoleküle mit entsprechendem Zeitverhalten. In (a) ist zusätzlich zu den Absorptionsspektren der Farbstoffe [123] die Manganlumineszenz von mangan-dotierten CdS/ZnS-QDs gezeigt. In (b) sind die Lumineszenzbanden der Farbstoffe und in (c) die entsprechenden Zeitverhalten gezeigt. Die durchgezogenen Linien geben eine mono-exponentielle Anpassung an die Transienten wieder.

Weiteren auch nicht näher untersucht werden, da hier der Einfluss von Manganionen auf die QDs im Fokus steht.

Die Dotierung der QDs mit Manganionen führt zu einer deutlichen Veränderung des zeitlichen Verhaltens der PL. Es ist festzustellen, dass die Manganlumineszenz einem mono-exponentiellen Abklingen mit einer Zeitkonstante von $4,3 \pm 0,2$ ns folgt, welches die durchgezogene Linie in Abb. 5.10(b) wiedergibt. Die hier bestimmte Lebensdauer der Manganlumineszenz ist damit mehr als ein Faktor 2 größer als die vom dreidimensionalen Festkörper bekannte Lebensdauer von 1,8 ns [65]. Die Lebensdauer der PL ist aber vergleichbar mit der von mangan-dotierten ZnS-QDs [66]. Eine Erklärung für die drastische Erhöhung der Lebensdauer liefert der Einfluss des Brechungsindex auf die Oszillatorstärke und damit auch auf die Lebensdauer des Übergangs. So ist die Lebensdauer τ des Übergangs umgekehrt proportional zum Brechungsindex n des umgebenden Mediums ($\tau \propto 1/n$). Im Bereich von 600 nm besitzt ZnS einen Brechungsindex von 2,36 [174] und CdS einen von etwa 2,54 [175]. Wasser und auch organische Lösungsmittel besitzen in diesem Spektralbereich einen Brechungsindex zwischen 1,3 und 1,5. Die daraus resultierende Reduktion des Brechungsindex führt damit zu einer Erhöhung der Lebensdauer des Übergangs. Die große Abklingkonstante der Manganlumineszenz kann im Falle der mangan-dotierten QDs auch für die QD-Lumineszenzbande bei 450 nm beobachtet werden. Es muss also einen Energietransfer von den energetischen Zuständen im Mangan zu dem höher energetischen exzitonischen Zustand des QD geben. Aufgrund der hohen Lebensdauer der Manganzustände können mehrstufige Anregungsprozesse in höher energetische Manganniveaus stattfinden [176]. Aus diesen Niveaus ist dann ein Transfer in die exzitonischen Niveaus des QD möglich, wodurch ebendiese exzitonische Rekombination die selbe Lebensdauer aufweist wie die Manganlumineszenz. Abb. 5.10 zeigt somit deutlich, dass die Dotierung der CdS/ZnS-QDs und die optische Aktivierung der Manganionen erfolgreich ist.

Im nächsten Schritt soll untersucht werden, inwiefern sich das Abklingverhalten der Lu-

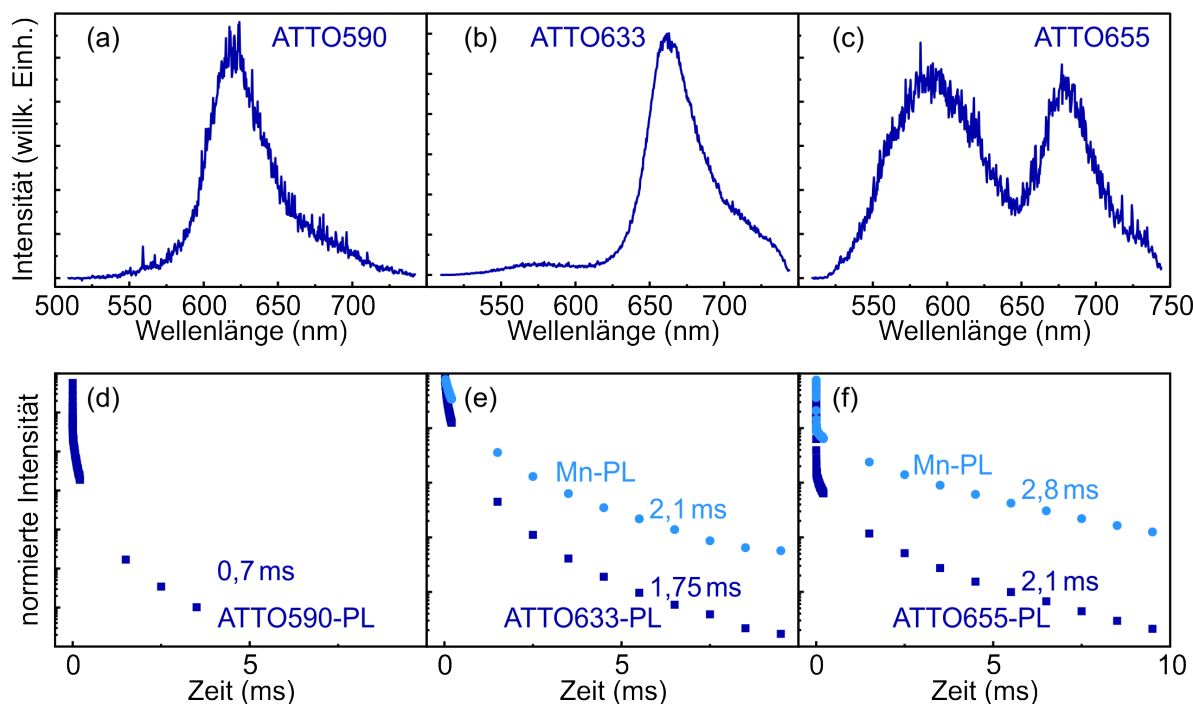


Abb. 5.12: Lumineszenzspektren (a, b, c) und zeitliches Lumineszenzabklingen (d, e, f) für unterschiedliche mangandotierte QD-Farbstoffkonjugate. Dargestellt sind die Lumineszenzspektren 15 μ s nach der Anregung. Die Transienten zeigen das Lumineszenzabklingen des Farbstoffs und der Manganionen.

mineszenz dieser mangandotierten QDs auf in der Nähe befindliche Farbstoffmoleküle übertragen lässt. Hierfür werden die mangandotierten CdS/ZnS-QDs mit einer amphiphilen Polymerhülle funktionalisiert und unterschiedliche Farbstoffmoleküle an diese Polymerhülle gebunden. In Abb. 5.11(a) ist das normierte Absorptionsspektrum der Farbstoffe ATTO590, ATTO633 und ATTO655 in leeren Polymernizellen dargestellt. Zusätzlich ist das normierte Spektrum der Manganlumineszenz von mangandotierten CdS/ZnS-QDs gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Wahl dieser unterschiedlichen Farbstoffmoleküle zu einer starken Variation des spektralen Überlapps zwischen der Manganlumineszenz und der Farbstoffabsorption führt. In Abb. 5.11(b) ist das normierte Lumineszenzspektrum der jeweiligen Farbstoffmoleküle in leeren Polymernizellen gezeigt. Die entsprechenden Maxima der Lumineszenzbanden liegen jeweils bei 620, 660 und 680 nm. Die Abb. 5.11(c) zeigt das Abklingverhalten der entsprechenden Farbstofflumineszenz für Moleküle in leeren Polymernizellen. Alle drei Farbstoffe zeigen ein schnelles mono-exponentielles Abklingen der jeweiligen Lumineszenz. Die durchgezogenen Linien geben eine exponentielle Anpassung an die Transienten wieder. Sowohl für den ATTO590 als auch für den ATTO633-Farbstoff ergeben sich Abklingkonstanten von etwa 4,8 ns. Der ATTO655-Farbstoff zeigt ein Abklingen mit einer Zeitkonstante von 3,7 ns. Die isolierten Farbstoffmoleküle zeigen somit ein schnelles und sehr ähnliches Abklingverhalten.

Es soll nun untersucht werden, inwieweit sich das Abklingverhalten der Farbstofflumineszenz durch eine Kopplung an mangandotierte CdS/ZnS-QDs ändert. Der unter-

schiedliche spektrale Überlapp zwischen der Emission des Mangans und der Absorption der Farbstoffe soll dabei zu einer Variation des Energietransfers führen. In Abb. 5.12(a), (b) und (c) sind die Lumineszenzspektren der mangandotierten QD-Farbstoffkonjugate für die unterschiedlichen Farbstoffe gezeigt. Alle drei Konjugate wurden mit der gleichen nominellen Farbstoffkonzentration von 2% in der Polymerhülle hergestellt. Die Lumineszenzspektren sind 15 μ s nach der Laseranregung detektiert und zeigen alle die typische Lumineszenzbande des jeweiligen Farbstoffs. Diese lange beobachtbaren Lumineszenzbanden stellen einen ersten Hinweis auf einen Energietransfer vom QD zum Farbstoff dar. Für die QD-Farbstoffkonjugate mit ATTO633-(b) und ATTO655-Farbstoffmolekülen(c) ist zusätzlich eine Lumineszenzbande bei 580 nm zu erkennen. Diese kann entsprechend Abb. 5.10(a) den Manganionen in der ZnS-Hülle der QDs zugeordnet werden. In Abb. 5.12(a) ist keine Lumineszenzbande der Manganionen zu erkennen. Der Grund hierfür ist vermutlich die geringe Intensität der Manganlumineszenz relativ zur intensiven Farbstofflumineszenz bei 620 nm und der starke Überlapp der beiden Lumineszenzbanden.

In Abb. 5.12(d), (e) und (f) ist das zeitliche Abklingen der jeweiligen Lumineszenzbanden für unterschiedliche QD-Farbstoffkonjugate dargestellt. Es ist zu erkennen, dass alle Lumineszenzbanden nach einem sehr schnellen Abklingen, eine langsame Abklingkomponente im Bereich von einigen Millisekunden zeigen. Dies stellt eine drastische Erhöhung der Lebensdauer im Vergleich zu isolierten Farbstoffmolekülen dar. Darüber hinaus ist eine Variation der Lebensdauer in Abhängigkeit des gewählten Farbstoffs zu erkennen. Für die ATTO590-Farbstoffmoleküle, welche den größten spektralen Überlapp zwischen der Manganlumineszenz und seiner Absorptionsbande besitzt, zeigt sich das schnellste Abklingen der Lumineszenz. Je weiter rotverschoben die Lumineszenz und die entsprechende Absorption der Farbstoffe ist, desto langsamer ist auch das jeweilige Abklingen. Zusätzlich führt die Vergrößerung des spektralen Überlapps zu einer Verringerung der Lebensdauer der Manganlumineszenz. Dies zeigt, dass ein strahlungsloser Energietransfer von den Manganionen zu den Farbstoffmolekülen stattfindet, welcher zu einer kürzeren Lebensdauer der Manganlumineszenz führt.

Durch die Mangandotierung von CdS/ZnS-QDs ist es gelungen QDs zu erhalten, welche eine Lebensdauer der PL von einigen Millisekunden besitzen. Die Kopplung von Farbstoffmolekülen an die Polymerhülle solcher dotierter QDs führt zu einem Energietransfer vom QD zum Farbstoff. Dieser Transfer hat wiederum eine drastische Erhöhung der Lebensdauer der Farbstofflumineszenz zur Folge. Durch die geeignete Wahl der Farbstoffmoleküle ist es darüber hinaus möglich die jeweilige Lebensdauer der Farbstofflumineszenz im Bereich von einigen Millisekunden zu variieren.

5.4 Zeitaufgelöstes Multiplexing mit Quantenpunkten

Im folgenden Kapitel soll gezeigt werden, wie sich Halbleiterquantenpunkte für quantitative Sensorkonzepte einsetzen lassen. Meist werden für die Detektion von bestimmten Ionen wie Ca^{2+} , Na^{+} oder K^{+} unterschiedliche organische Farbstoffmoleküle verwendet. Die Photolumineszenz dieser Moleküle wird durch die Anwesenheit der zu detektierenden Ionen verstärkt oder vermindert [177, 178, 179, 180]. Durch den unterschiedlichen

Emissionsbereich der eingesetzten Sensormoleküle ist es möglich gleichzeitig mehrere Analyte quantitativ zu detektieren. Dieses spektrale Multiplexing ist jedoch durch die breiten Emissionsbanden der Farbstoffmoleküle limitiert und es können nur wenige unterschiedliche Sensormoleküle gleichzeitig eingesetzt werden [181]. Der hier verfolgte Ansatz des zeitaufgelösten Multiplexings soll als Erweiterung zum bereits verwendeten spektralen Multiplexing dienen und so die Möglichkeiten der gleichzeitigen Bestimmung mehrere Ionen drastisch erhöhen. Da die ionensensitiven Farbstoffmoleküle typischerweise eine Abklingzeit der PL von einigen Nanosekunden besitzen, lassen sich diese durch zeitaufgelöste Messungen nur schwer voneinander unterscheiden [182, 183, 184]. Die PL von Halbleiterquantenpunkten auf der anderen Seite besitzt Abklingzeiten im Bereich von 10 bis 100 ns und zudem lassen sich QDs für ionensensitive Anwendungskonzepte verwenden [185, 186]. In dem hier vorgestellten Konzept, soll die Ionenkonzentration allerdings nicht direkt über die Intensität der QD-PL bestimmt werden. Vielmehr soll der Energietransfer vom QD zu einem Sensormolekül dazu führen, die Lebensdauer des sensitiven Farbstoffmoleküls drastisch zu erhöhen. Ein Farbstoffmolekül, welches an einen QD gebunden ist, zeigt ein deutlich verändertes Abklingverhalten als ein ungebundenes. Dadurch ist es möglich zwei unterschiedliche Sensormoleküle mit ähnlichen Emissionsbanden einzig über die Lebensdauer ihrer PL zu unterscheiden und zu quantifizieren.

Um die prinzipielle Funktionsweise des zeitaufgelösten Multiplexings zu überprüfen, werden in den Untersuchungen nicht-sensitive Farbstoffmoleküle der Firma ATTO-TEC GmbH verwendet. Es werden ATTO590-Farbstoffmoleküle verwendet, welche jeweils an AuNPs und an QDs gebunden sind, wodurch nominell zwei unterschiedliche Farbstoffe vorliegen. Die Emission dieser Farbstoffmoleküle verändert sich durch die Bindung an unterschiedliche Nanopartikel nicht und lässt eine Unterscheidung der beiden Farbstoffe ausschließlich über die Lebensdauer der PL zu. Es soll gezeigt werden, inwiefern die genaue Analyse der Transienten eine quantitative Bestimmung der beiden Farbstoffe zulässt. Das hier vorgestellte Konzept lässt sich in gleicher Weise auch auf Farbstoffmoleküle an mangandotierten QDs übertragen. Durch die gänzlich anderen Zeitkonstanten von mangandotierten QDs, können diese auch als Erweiterung des zeitaufgelösten Multiplexings von zwei auf drei Farbstoffmoleküle im selben Spektralbereich dienen.

5.4.1 Ausgangssysteme für zeitaufgelöstes Multiplexing

Die Wahl eines geeigneten Modellsystems für zeitaufgelöstes Multiplexing ist aufgrund des Zusammenspiels vom Energietransfer und den Zeitkonstanten des Lumineszenzabklingens nicht trivial. Es konnte gezeigt werden, dass zwischen CdSe/ZnS-QDs und den ATTO-Farbstoffmoleküle ein sehr effektiver Energietransfer stattfindet [166]. Dieser ist essentiell, damit Farbstoffmoleküle welche an die Polymerhülle des QD gebunden sind, ebenfalls die lange Lebensdauer der QD-PL aufweisen.

In Abb. 5.13(a) ist die Extinktion des ATTO590-Farbstoffs zusammen mit den Lumineszenzspektren von unterschiedlich großen CdSe/ZnS-QDs dargestellt. Für größere Quantenpunktdurchmesser verschiebt sich die typische Emission der QD zu größeren Wellenlängen, aufgrund des schwächeren Einflusses des Quantenconfinements [5]. Dadurch vergrößert sich der spektrale Überlapp zwischen der QD-Emission und Farbstof-

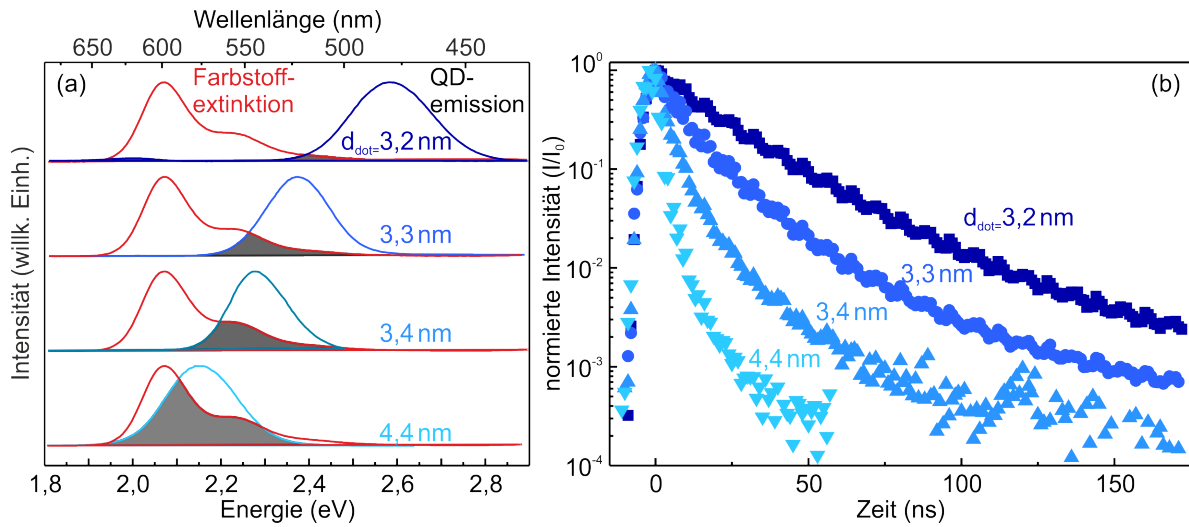


Abb. 5.13: (a) Extinktion des ATTO590-Farbstoffs und Emissionsspektren von CdSe/ZnS-QDs mit unterschiedlichen Durchmessern. Der spektrale Überlapp der beiden Banden ist grau unterlegt. (b) Abklingverhalten der QD-PL für unterschiedlich große CdSe/ZnS-QDs mit daran gebundenen ATTO590-Farbstoffmolekülen. (Abbildungen nach Niebling [166])

fabsorption, was zu einem verbesserten Energietransfer vom QD zum Farbstoff führt. Wie in Abb. 5.13(b) gezeigt ist, führt dieser verbesserte Energietransfer zu einer deutlichen Reduzierung der Lumineszenzlebensdauer der QD-PL bei größeren QDs. Dadurch ist es wenig sinnvoll ein QD-Farbstoffkonjugat zu wählen, welches einen maximalen spektralen Überlapp aufweist, da sich die Lebensdauer des QD dadurch drastisch reduziert. Eine möglichst lange Lebensdauer der QD-PL auf der anderen Seite, kann nur bei minimalem spektralen Überlapp erreicht werden. Dies würde allerdings auch zu einer schwachen Intensität der Farbstofflumineszenz führen, welche aus der Speisung vom QD resultiert. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden somit CdSe/ZnS-QDs mit einem Emissionsmaximum von etwa 520 nm ausgewählt. Die Wahl dieser QDs resultiert in Kombination mit den ATTO590-Farbstoffmolekülen in einem recht geringen spektralen Überlapp, führt aber zu einer langen Lebensdauer der QD- respektive Farbstofflumineszenz.

In Abb. 5.14(a) sind die Absorptions- und Emissionsspektren des ATTO590-Farbstoffs und des gewählten CdSe/ZnS-QD dargestellt. Das Absorptionsmaximum des QD liegt im Lösungsmittel Chloroform bei etwa 500 nm und die entsprechende Lumineszenz in Wasser liegt bei etwa 515 nm. Der ATTO590-Farbstoff besitzt ein Absorptionsmaximum bei 590 nm. Aufgrund der starken Frank-Condon-Verschiebung liegt das entsprechende Emissionsmaximum bei 620 nm. Wie bereits erläutert, ist der spektrale Überlapp zwischen der QD-Emission und der Farbstoffabsorption recht gering. In Abb. 5.14(b) sind die normierten PL-Transienten der unterschiedlichen Ausgangssysteme dargestellt. Das Abklingverhalten der Lumineszenz der Farbstoffmoleküle welche an AuNPs gebunden sind, wird durch die roten Punkte wiedergegeben. Diese Farbstoffmoleküle zeigen ein mono-exponentielles Abklingen der PL mit einer Zeitkonstante von $\tau_{\text{Dye}} = 4,5 \text{ ns}$, wobei

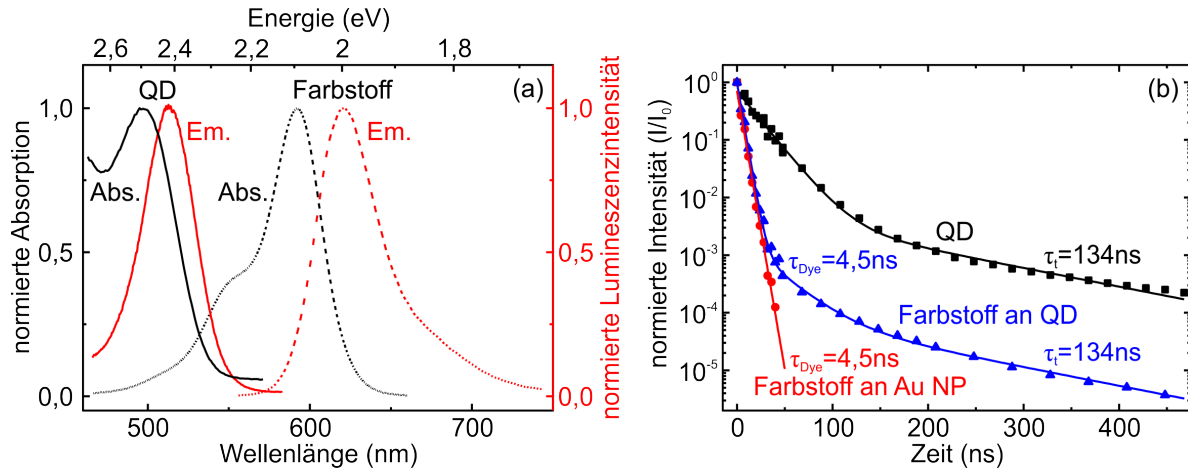


Abb. 5.14: (a) Absorption und Emissionsspektrum des ATTO590-Farbstoffs und des CdSe/ZnS-QDs. Für das Absorptionsspektrum der QDs sind diese in Chloroform gelöst, für alle anderen Spektren hingegen sind die Konjugate in Wasser gelöst. (b) Transienten der Lumineszenz vom AuNP-Farbstoffkonjugat (rote Punkte), vom reinen QD (schwarze Quadrate) und vom QD-Farbstoffkonjugat (blaue Dreiecke). Die durchgezogenen Linien entsprechen jeweils einer exponentiellen Anpassungen und sind im Text erläutert.

die anfängliche Besetzung der Zustände n_0 auf 1 normiert wird:

$$n_{Dye}(t) = n_0 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Dye}}\right). \quad (5.20)$$

Ein Einfluss der AuNPs auf die spektrale Lage oder das Abklingverhalten der Farbstoffmoleküle kann, wie in Kapitel 5.3.1 ausführlich diskutiert wurde, nicht festgestellt werden. Die AuNPs dienen lediglich zur besseren Vergleichbarkeit mit den QD-Farbstoffkonjugaten. Die Transiente der PL von CdSe/ZnS-QD ist durch die schwarzen Quadrate in Abb. 5.13(b) dargestellt. Das Lumineszenzabklingen folgt einem bi-exponentiellen Verlauf, welcher typisch ist für diese Art von Quantenpunkten und von der Speisung aus tiefer liegenden Zuständen herrührt (siehe Kapitel 5.2.1):

$$n_{QD}(t) = n_{QD}^a \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{QD}}\right) + n_{QD}^b \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_t}\right). \quad (5.21)$$

Die Vorfaktoren n_{QD}^a und n_{QD}^b sind teilweise durch die Anfangsbesetzung der verschiedenen Zustände bestimmt und werden für die Anpassung an die experimentellen Daten als freie Parameter verwendet. Die Normierung der Transienten für $t = 0$ auf 1, führt dazu, dass die Summe von n_{QD}^a und n_{QD}^b ebenfalls auf 1 festgelegt ist. Die Anpassung von Gleichung 5.21 an das experimentell bestimmte Lumineszenzabklingen der QDs liefert die Zeitkonstanten $\tau_{QD} = 21$ ns und $\tau_t = 134$ ns. Das Zeitverhalten der PL von Farbstoffmolekülen, welche sich in der Polymerhülle der QDs befinden, ist durch die blauen Dreiecke in Abb. 5.13(b) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Abklingverhalten der Farbstofflumineszenz stark durch die QDs beeinflusst ist. Für kurze Zeiten nach der Anregung zeigt sich ein schnelles Abklingen der Farbstofflumineszenz

mit einer Zeitkonstante von $\tau_{\text{Dye}} = 4,5 \text{ ns}$. Dies entspricht der selben Zeitkonstante, welche von den Farbstoffmolekülen in der Polymerhülle der AuNPs bekannt ist. Zu späten Zeiten nach der Anregung verläuft die PL-Transiente der Farbstoffmoleküle in der Polymerhülle der QDs parallel zu der Transiente der reinen QDs. Hier findet sich ein Wert für die Zeitkonstante von 134 ns , welcher der langsamen Zeitkonstante des PL-Abklingens der QDs entspricht. Gleichung 5.22 beschreibt das Abklingverhalten der PL von Farbstoffmolekülen in der Polymerhülle der QDs. Eine ausführliche Herleitung dieser Gleichung findet sich in Kapitel 5.2.2:

$$n_{\text{Dye}}^{\text{QD}}(t) = n_{\text{Dye}}^{\text{a}} \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{Dye}}}\right) + n_{\text{Dye}}^{\text{b}} \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{QD}}^{\text{eff}}}\right) + n_{\text{Dye}}^{\text{c}} \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{t}}}\right). \quad (5.22)$$

Eine Anpassung an das Abklingen der Farbstofflumineszenz mit Gleichung 5.22, ist durch die durchgezogene Linie in Abb. 5.14 dargestellt. Dabei ergibt sich für die Abklingzeit $\tau_{\text{QD}}^{\text{eff}}$ ein Wert von 29 ns und für τ_{Dye} und τ_{t} wurden die oben bestimmten Werte von $4,5$ und 134 ns verwendet. Durch die Kopplung des ATTO590-Farbstoffs an die CdSe/ZnS-QDs, erhält man einen Farbstoff mit einem deutlich langsameren PL-Abklingen, im Vergleich zu den ungebundenen Farbstoffmolekülen. Die Farbstoffe an den AuNPs und an den QDs werden aufgrund des jeweiligen PL-Abklingens im Folgenden als schneller und langsamer Farbstoff bezeichnet.

5.4.2 Theoretische Betrachtung des zeitaufgelösten Multiplexings

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass es möglich ist durch die Kopplung von Farbstoffmolekülen an einen QD die Abklingkonstante der Farbstofflumineszenz drastisch zu erhöhen. Bevor die experimentellen Ergebnisse zu den Mischungen aus schnellem und langsamem Farbstoff diskutiert werden sollen, ist es sinnvoll die theoretischen Grundlagen des zeitlichen Multiplexings zu erläutern. Die Gleichungen und theoretischen Kurven sind dabei übertragbar auf beliebige Systeme mit unterschiedlichen Lebensdauern. Im Folgenden sind diese aber an die experimentellen Ergebnisse von Farbstoffmolekülen an AuNPs und CdSe/ZnS-QDs angelehnt.

Liegt eine beliebige Mischung von schnellem und langsamem Farbstoff vor, so lässt sich das PL-Abklingverhalten der Mischung n^{total} durch die Summe des jeweiligen Lumineszenzabklingens n^{fast} und n^{slow} ausdrücken:

$$n^{\text{total}}(t) = \alpha \times n^{\text{fast}}(t) + \beta \times n^{\text{slow}}(t) \quad (5.23)$$

$$\Leftrightarrow n^{\text{total}}(t) = (1 - \beta) \times n^{\text{fast}}(t) + \beta \times n^{\text{slow}}(t). \quad (5.24)$$

Dabei geben α und β den Anteil der jeweiligen Komponenten an. Aufgrund der Normierung der Transienten von $t = 0$ auf 1 ergibt sich das $\alpha + \beta = 1$ gilt. Hierdurch lässt sich einer der beiden Parameter eliminieren. Die Normierung führt dadurch natürlich dazu, dass immer nur das jeweilige Mischungsverhältnis errechnet werden kann und nicht die absolute Konzentration des jeweiligen Farbstoffs bestimmt wird. In Gleichung 5.24 muss das jeweilige Abklingverhalten der einzelnen Komponenten n^{fast} und n^{slow} eingesetzt werden. In Anlehnung an die in Kapitel 5.4.1 besprochenen Farbstoffkonjugate, wird für n^{fast} ein mono-exponentielles Abklingen angenommen. Dieser Verlauf entspricht

dem PL-Abklingverhalten von Farbstoffmolekülen, welche an AuNPs gebunden sind. Der Vorfaktor n_{fast}^a gibt dabei die Anfangsbesetzung bei $t = 0$ wieder:

$$n^{\text{fast}} = n_{\text{fast}}^a \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}}\right). \quad (5.25)$$

Die langsame Komponente n^{slow} kann an das Abklingverhalten der PL von Farbstoffen, welche an QDs gekoppelt sind, angelehnt werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit, soll das Abklingen dieser langsamen Farbstoffe hier als bi-exponentiell betrachtet werden. Eine Erweiterung auf ein komplexeres Abklingverhalten der langsamen Farbstofflumineszenz ist problemlos möglich, für die hier untersuchte Fragestellung soll jedoch darauf verzichtet werden:

$$n^{\text{slow}} = n_{\text{slow}}^a \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}}\right) + n_{\text{slow}}^b \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{slow}}}\right). \quad (5.26)$$

Die Zeitkonstante τ_{fast} entspricht dabei der selben wie im schnellen Farbstoff aus Gleichung 5.25. Dies ist keine Grundvoraussetzung für die allgemeine Gültigkeit der Gleichungen, jedoch ist diese Situation vergleichbar mit den in Kapitel 5.4.1 untersuchten Farbstoffkonjugaten. Dort sind die Werte der schnellen Abklingkonstante der PL jeweils 4,5 ns, sowohl von Farbstoffmolekülen an QDs als auch von Farbstoffmolekülen an AuNPs. Das PL-Abklingverhalten einer Mischung von schnellem und langsamem Farbstoff erhält man, wenn die obigen Gleichungen (5.25 und 5.26) in Gleichung 5.24 eingesetzt werden:

$$n^{\text{total}} = [(1 - \beta) n_{\text{fast}}^a + \beta \times n_{\text{slow}}^a] \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}}\right) + \beta \times n_{\text{slow}}^b \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{slow}}}\right). \quad (5.27)$$

Das ursprünglich bi-exponentielle Abklingverhalten der PL bleibt weiterhin bi-exponentiell, da im schnellen als auch im langsamen Konjugat die selbe Zeitkonstante τ_{fast} auftritt. Unterschiedliche Zeitkonstanten würden dazu führen, dass das gesamte Abklingverhalten mit einer dreifachen Exponentialfunktion beschrieben werden müsste. Dies würde vor allem bei sehr ähnlichen Werten für die Zeitkonstanten zu einer experimentellen Uneindeutigkeit führen, auch wenn die theoretische Beschreibung keinerlei Probleme mit sich bringen würde.

In Abb. 5.15(a) ist das theoretische Abklingverhalten der normierten Farbstofflumineszenz einer Mischung mit gleichen Anteilen von schnellem und langsamem Farbstoff und somit $\beta = 0,5$ nach Gleichung 5.27 dargestellt. Der Wert für die Zeitkonstante τ_{fast} wurde zu 4,5 ns und der für die langsame Komponente τ_{slow} zu 45 ns gewählt. Gezeigt ist eine Variation des Vorfaktors n_{slow}^a , wobei die Gesamtintensität für $t = 0$ jeweils auf 1 normiert ist. Dadurch ergibt sich für $n_{\text{slow}}^b = 1 - n_{\text{slow}}^a$ und $n_{\text{fast}}^a = 1$. Es ist deutlich ein schnelleres Abklingen für große Werte von n_{slow}^a zu erkennen. Dies liegt daran, dass n_{slow}^a den Anteil der schnellen Komponente des PL-Abklingens im langsamen Farbstoff n_{slow}^b wiedergibt. Überträgt man diese theoretische Betrachtung auf Farbstoffmoleküle welche an die Polymerhülle von QDs gebunden sind, so spiegelt n_{slow}^a den Anteil an anfänglich angeregten Farbstoffmolekülen wieder. Die Abb. 5.15(a) macht damit deutlich, dass eine möglichst geringe direkte Anregung der Farbstoffmoleküle wichtig ist, um die langsame Komponente des PL-Abklingens detektieren zu können, bevor die Lumineszenzintensität unter die Nachweisgrenze abgefallen ist. Je stärker der Anteil an Farbstoffmolekülen,

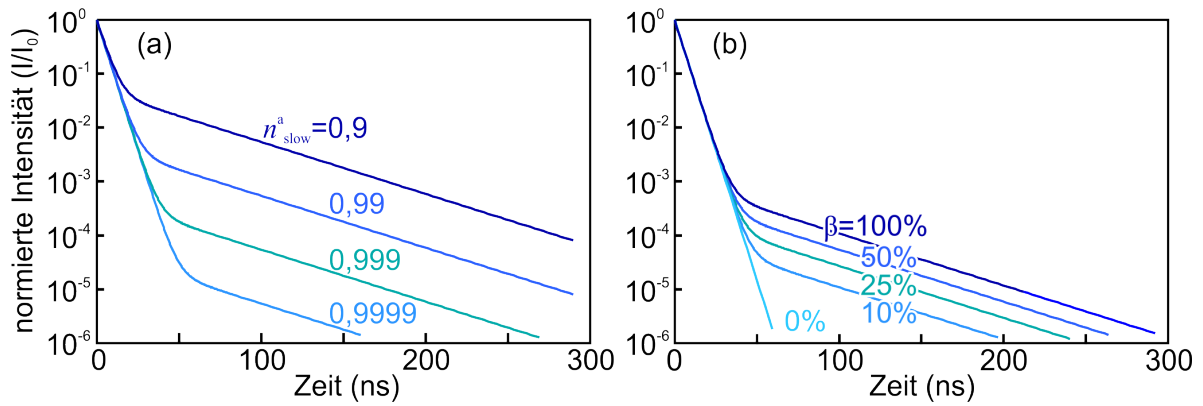


Abb. 5.15: Theoretisch berechnetes Lumineszenzabklingen für eine Mischung aus schnellem und langsamem Farbstoff nach Gleichung 5.27. Die verwendeten Parameter sind $\tau_{\text{fast}} = 4,5 \text{ ns}$, $\tau_{\text{slow}} = 45 \text{ ns}$, $n_{\text{fast}}^a = 1$ und $n_{\text{slow}}^b = 1 - n_{\text{slow}}^a$. (a) Für $\beta = 0,5$ wurde eine Variation von n_{slow}^a durchgeführt. (b) Gezeigt ist eine Variation des Mischungsverhältnisses β bei festem Parameter von $n_{\text{slow}}^a = 0,999$.

die durch den Energietransfer von QDs angeregt werden, desto größer ist die langsame Komponente des Abklingens n_{slow}^b .

In Abb. 5.15(b) ist das normierte theoretische PL-Abklingverhalten für unterschiedliche Mischungsverhältnisse von schnellem und langsamem Farbstoff nach Gleichung 5.27 dargestellt. Eine Variation des Anteils an langsamem Farbstoff ist dabei durch den Parameter β bestimmt. Die Zeitkonstanten τ_{fast} und τ_{slow} wurden wie für Abb. 5.15(a) zu 4,5 und 45 ns gewählt. In Anlehnung an die experimentell bestimmten Transienten wurde, der Parameter $n_{\text{slow}}^a = 0,999$ gewählt. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Variation des Mischungsverhältnisses zu deutlich unterschiedlichen Abklingkurven führt. Außerdem ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Mischungsverhältnis der beiden Farbstoffe β und der resultierenden PL-Abklingkurve zu erkennen. Darüber hinaus macht die Darstellung deutlich, dass vor allem geringe Anteile des langsamen Farbstoffs in beliebig kleinen Konzentrationen nachgewiesen werden können, sofern die experimentellen Gegebenheiten dies zulassen.

5.4.3 Experimentelle Bestimmung der Farbstoffanteile

Im vorherigen Kapitel wurden die grundlegenden Gleichungen erläutert, welche das Konzept des zeitaufgelösten Multiplexings beschreiben. Es konnte gezeigt werden, dass der Zusammenhang zwischen dem zeitlichen Abklingen der PL und dem Mischungsverhältnis von schnellem und langsamem Farbstoff theoretisch eine eindeutige Bestimmung dieses Verhältnisses zulässt. Im Folgenden sollen die experimentellen PL-Transienten von unterschiedlichen Mischungen aus Farbstoffkonjugaten mit QDs und AuNPs untersucht werden und daraus das relative Verhältnis der beiden Farbstoffkonjugate bestimmt werden. An die Polymerhülle von AuNPs gebundene ATTO590-Moleküle zeigen ein schnelles mono-exponentielles Abklingen der PL. Durch die Ankopplung des selben Moleküls an die Polymerhülle von CdSe/ZnS-QDs erhält man ein langsames Lumineszenzabklingen. Diese Farbstoffmoleküle zeigen aufgrund des Energietransfers vom

QD zum Farbstoff ein dreifach exponentielles Abklingverhalten der PL. Eine ausführliche Betrachtung der Ausgangssysteme findet sich in Kapitel 5.4.1. Nutzt man die Überlegungen aus Kapitel 5.4.2 so ergibt sich Gleichung 5.28 für die Beschreibung des Lumineszenzabklingens einer Mischung aus Farbstoffen, welche jeweils an AuNPs und an QDs gebunden sind. Der Faktor β gibt dabei den Anteil an Farbstoffmolekülen in der Polymerhülle der QDs wieder.

$$n^{\text{total}} = \left[(1 - \beta) + \beta \times n_{\text{Dye}}^{\text{a}} \right] \exp \left(-\frac{t}{\tau_{\text{Dye}}} \right) + \beta \left[n_{\text{Dye}}^{\text{b}} \times \exp \left(-\frac{t}{\tau_{\text{QD}}^{\text{eff}}} \right) + n_{\text{Dye}}^{\text{c}} \times \exp \left(-\frac{t}{\tau_{\text{t}}} \right) \right] \quad (5.28)$$

Wie bereits erläutert, lassen sich in Gleichung 5.28 alle Zeitkonstanten τ und Vorfaktoren n_{Dye} über die Messung der jeweiligen Ausgangssysteme bestimmen. Da die schnelle Komponente des PL-Abklingens für beide Farbstoffkonjugate den selben Wert besitzt, reicht die Messung einer bekannten Mischung mit $\beta > 0$ aus, um die restlichen Parameter zu bestimmen. In dem hier vorliegenden Fall wurde das Lumineszenzabklingen vom reinen QD-Farbstoffkonjugat, also für $\beta = 1$ zur Festlegung der Parameter verwendet. Die resultierenden Parameter finden sich in Abb. 5.16. Durch diese Kalibration der Parameter, über die zeitaufgelöste Lumineszenzmessung eines bekannten Mischungsverhältnisses vom schnellen und langsamen Farbstoff, können unbekannte Mischungsverhältnisse ausschließlich über die Anpassung des Parameters β in Gleichung 5.28 bestimmt werden. Wie in Kapitel 5.4.2 gezeigt wurde, ist diese Anpassung eindeutig und nur durch die Detektionsgrenze des verwendeten experimentellen Aufbaus limitiert. In Abb. 5.16 ist das Abklingen der Farbstofflumineszenz für unterschiedliche Mischungs-

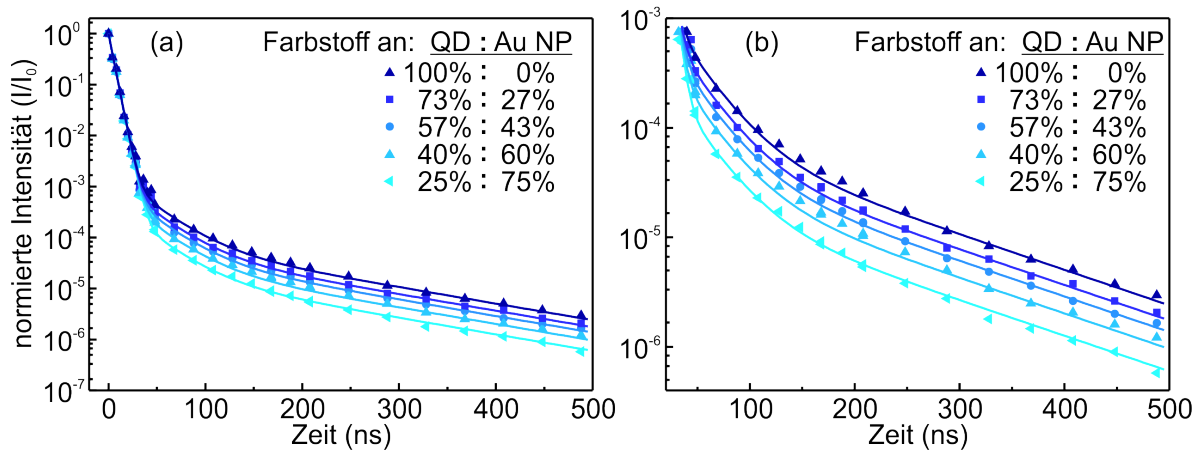


Abb. 5.16: Abklingkurven der Farbstofflumineszenz für unterschiedliche Mischungsverhältnisse von ATTO590-Farbstoffmolekülen jeweils gebunden an AuNPs und QDs. Die angegebenen Verhältnisse ergeben sich aus β , resultierend aus der Anpassung von Gleichung 5.28 (Linien) an die experimentellen Abklingkurven (Punkte). Es sind jeweils die selben Transienten dargestellt, wobei (b) eine Vergrößerung des relevanten Intensitätsbereichs ab 10^{-3} zeigt. Die Parameter für die Anpassung sind: $\tau_{\text{Dye}} = 4,5 \text{ ns}$, $\tau_{\text{QD}}^{\text{eff}} = 29 \text{ ns}$, $\tau_{\text{t}} = 134 \text{ ns}$, $n_{\text{Dye}}^{\text{a}} = 0,9998$ und $n_{\text{Dye}}^{\text{b}} = n_{\text{Dye}}^{\text{c}} = 10^{-4}$.

Tab. 5.1: Anteile der unterschiedlichen Farbstoffkonjugate in verschiedenen Mischungen von QD-Farbstoff- und AuNP-Farbstoffkonjugat. Gegenübergestellt sind die Verhältnisse, welche sich aus den PL-Transienten und der damit verbundenen Anpassung von β ergeben (siehe Gleichung 5.28) sowie die Verhältnisse aus den Absorptionsmessungen der Ausgangslösungen.

Transienten				Synthese		
β	an QD	an AuNP	QD : AuNP	an QD	an AuNP	QD : AuNP
1	100 %	0 %	1:0	100 %	0 %	1:0
0,73	73 %	27 %	8:3	89 %	11 %	8:1
0,57	57 %	43 %	4:3	80 %	20 %	4:1
0,4	40 %	60 %	2:3	67 %	33 %	2:1
0,25	25 %	75 %	1:3	50 %	50 %	1:1

verhältnisse von Farbstoffmolekülen an AuNPs (schnell) und Farbstoffmolekülen an QDs (langsam) dargestellt. In Abb. 5.16(a) ist die Transiente über den gesamten Zeitbereich gezeigt, wobei in (b) ausschließlich der Zeitbereich dargestellt ist, indem sich die größten Unterschiede zwischen den Transienten ergeben. Das Lumineszenzabklingen des reinen QD-Farbstoffkonjugats (dunkelblaue Dreiecke) zeigt das langsamste Abklingen. Eine Erhöhung des Anteils des schnellen AuNP-Farbstoffkonjugats zeigt ein beschleunigtes Abklingen der Gesamtlumineszenz, so wie es nach Kapitel 5.4.2 erwartet wird. Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung nach Gleichung 5.28 dar, wobei ausschließlich der Parameter β für eine Anpassung variiert wurde. Vor allem in Abb. 5.16(b) wird deutlich, dass die gemessenen PL-Transienten signifikant verschieden sind und darüber hinaus die theoretische Anpassung eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit den experimentellen Abklingkurven liefert. Die Prozentangaben in Abb. 5.16 ergeben sich direkt aus den bestimmten Werten von β , da dieser den Anteil am QD-Farbstoffkonjugat in der Mischung angibt. Über $1 - \beta$ ergibt sich aufgrund der Normierung der Transienten ebenfalls der Anteil am AuNP-Farbstoffkonjugat.

Die hohe Übereinstimmung zwischen den experimentellen Transienten und der theoretischen Anpassung führt zu einer Genauigkeit des ermittelten Anteils des QD-Farbstoffkonjugats in der Mischung von relativen 10 %. Dies bedeutet, dass der ermittelte Wert von 73 % an langsamem Farbstoff in der Mischung eine Unsicherheit von ± 7 % besitzt. Bei einem kleineren Anteil an langsamem Farbstoff von 25 %, ist die Unsicherheit nur noch etwa ± 3 %. Diese steigende absolute Genauigkeit, hin zu kleinen Konzentrationen an langsamem QD-Farbstoffkonjugat in der Mischung, wird auch in Abb. 5.15(b) auf Seite 88 deutlich. Da alle PL-Transienten in Mischungen mit größerem Anteil an langsam abklingendem Farbstoff zwischen der theoretischen Kurve für $\beta = 1$ und $\beta = 0,5$ zu finden sind, ist die Bestimmung hier deutlich ungenauer. Für geringere Anteile und somit kleinere Werte von β steigt jedoch die Genauigkeit, aufgrund der größer werdenden Abstände bei gleichen Konzentrationsschritten.

In Tab. 5.1 sind die Mischungsverhältnisse gezeigt, welche sich aus der Anpassung des Parameters β an das gemessene Lumineszenzabklingen ergeben. Darüber hinaus sind dort die Verhältnisse angegeben, welche sich theoretisch durch die Synthese der Mischungen ergeben sollten. Für die Herstellung der verschiedenen Mischungen wurde je

vom QD-Farbstoff- und vom AuNP-Farbstoffkonjugat eine Lösung mit bekannter Konzentration hergestellt. Diese Lösungen wurden dann so gemischt, dass sich die in Tab.5.1 aufgeführten Verhältnisse ergeben. Daraus lässt sich der nominelle Anteil des jeweiligen Konjugats in der Mischung berechnen. Vergleicht man die Anteile, welche aus den Transienten bestimmt wurden mit denen die sich aus der Synthese ergeben, so zeigen sich teilweise recht große Unterschiede. Ein einfacher Trend oder ein systematischer Fehler lässt sich nicht erkennen. Berechnet man das zugrundeliegende Verhältnis der unterschiedlichen Farbstoffkonjugate, welches sich aus den über β bestimmten Anteilen ergibt, zeigt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen den bestimmten Werten aus der Synthese und denen aus dem Lumineszenzabklingen. Legt man zu Grunde, dass die Konzentration der Ausgangslösung vom AuNPs-Farbstoffkonjugat dreimal so hoch ist wie ursprünglich angenommen, so lassen sich die Mischungsverhältnisse in perfekte Übereinstimmung bringen. Diese Abweichungen der ursprünglichen Konzentrationsbestimmung um einen Faktor 3 lässt sich wie folgt erklären. Zum einen ist hier nur die relative Konzentration der Lösungen entscheidend; dadurch kann das Resultat auch mit einem jeweilig abweichend Faktor von etwa 1,7 in der Konzentrationsbestimmung der einzelnen Lösungen erklärt werden. Zum anderen sind Fehler in der absoluten Konzentrationsbestimmung der Farbstoffe nicht unwahrscheinlich. Hierfür gibt es gleich mehrere Unsicherheiten, welche die Genauigkeit stark beeinflussen. Bei der hier verwendeten Konzentrationsbestimmung über die Absorption des Farbstoffs muss die Extinktion des Farbstoffkonjugats in die jeweiligen Anteile entfaltet werden. Hierbei spielt die Lichtstreuung an den Konjugaten eine große Rolle [187], was zu Unsicherheiten in der Absorptionsbestimmung führen kann. Darüber hinaus sind die Extinktionskoeffizienten der Farbstoffmoleküle, welche für die Berechnung der Konzentration benötigt werden, selbst mit einem gewissen Fehler behaftet. Absorptionsmessungen können auch immer durch die Anwesenheit von freien Farbstoffmolekülen oder leeren Polymernizellen verfälscht werden. Die Bestimmung der relativen Konzentrationen über den Energietransfer hat daher den Vorteil, dass Verunreinigungen durch ungebundene Farbstoffmoleküle das Ergebnis nicht verfälschen. Der so bestimmte Anteil an langsamem Farbstoff bezieht sich damit nur auf Farbstoffmoleküle, welche tatsächlich in der Polymerhülle der QDs gebunden sind.

5.4.4 Theoretische Konzentrationsbestimmung mit zeitaufgelöstem Multiplexing

Es konnte gezeigt werden, dass die zeitaufgelöste Messung der Farbstofflumineszenz für unterschiedliche Farbstoffkonjugate, eine eindeutige Bestimmung der jeweiligen Anteile über eine Anpassung von β in Gleichung 5.16 zulässt. Die relative Konzentrationsbestimmung von QD-Farbstoff- und AuNP-Farbstoffkonjugaten gelingt dabei mit einer hohen Genauigkeit. Eine theoretische Erweiterung dieser Methode zur Bestimmung der tatsächlichen Konzentrationen durch die zusätzliche Messung der Gesamtintensität der PL, soll im Folgenden erläutert werden. Da in dem QD-Farbstoffkonjugat ein erheblicher Energietransfer vom QD zum Farbstoff stattfindet, darf dieser bei der Betrachtung der Gesamtintensität nicht außer Acht gelassen werden.

Eine Grundvoraussetzung für die Überlegungen ist, dass die Konzentration der Farb-

stoffmoleküle in einem Bereich liegt, in dem die gemessene Lumineszenzintensität proportional zur Farbstoffkonzentration ist [188, 189]. Dadurch muss die gemessene Gesamtintensität I_{total} nur noch der Intensität des schnellen I_{fast} und des langsamen I_{slow} Farbstoffkonjugats zugeordnet werden:

$$I_{\text{total}} = I_{\text{fast}} + I_{\text{slow}}. \quad (5.29)$$

Wie bereits erläutert, lässt sich über die zeitaufgelösten Messung des Lumineszenzabklingens der Anteil des langsamen Konjugats β in einer Mischung bestimmen. Dabei ist β proportional zum Anteil des langsamen Farbstoffkonjugats an der Gesamtintensität der PL:

$$\beta = \frac{I_{\text{slow}}}{I_{\text{slow}} + I_{\text{fast}}}. \quad (5.30)$$

Die Lumineszenzintensität des langsamen QD-Farbstoffkonjugats I_{slow} ist in diesem Fall dadurch erhöht, dass ein Energietransfer vom QD zu den Farbstoffmolekülen stattfindet. Der Anteil χ dieser Intensitätserhöhung setzt sich aus dem strahlungslosen Energietransfer und der Reabsorption zusammen. Da die erhöhte Intensität zu einer Verfälschung der Konzentrationsbestimmung führt, muss die theoretische Intensität von den am QD gebundenen Farbstoffmolekülen ohne jeglichen Energietransfer $I_{\text{slow}}^{\text{Dye}}$ zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden:

$$I_{\text{slow}} = I_{\text{slow}}^{\text{Dye}} \times (1 - \chi). \quad (5.31)$$

Der Anteil an der Lumineszenzintensität, der durch den Energietransfer determiniert ist, kann durch vorher stattfindende Kalibrationsmessungen bestimmt werden [166], er ist für eine bestimmte Kombination aus Farbstoff und QD festgelegt. Eine Umformung von Gleichung 5.29, 5.30 und 5.31 führt zu folgenden Ausdrücken für die Intensität des langsamen Farbstoffs $I_{\text{slow}}^{\text{Dye}}$ und des schnellen Farbstoffs I_{fast} :

$$I_{\text{slow}}^{\text{Dye}} = \frac{\beta \times I_{\text{total}}}{1 + \chi} \quad \text{und} \quad I_{\text{fast}} = (1 - \beta) \times I_{\text{total}}. \quad (5.32)$$

Hierbei sind alle Größen bekannt und so kann aus den gemessenen Lumineszenzintensitäten auf die Konzentration der jeweiligen Farbstoffe zurückgeschlossen werden. Für biologische Anwendungskonzepte ist die Konzentrationsbestimmung von Farbstoffmolekülen jedoch nicht das Ziel. Vielmehr sollen Ionenkonzentrationen bestimmt werden, wobei entsprechende Farbstoffmoleküle lediglich als ionensensitive Marker eingesetzt werden; so auch beim zeitaufgelösten Multiplexing. Dies erfordert den Einsatz von ionensensitiven Farbstoffen, deren Lumineszenzintensität durch die lokale Ionenkonzentration beeinflusst wird [177]. Die gemessene PL-Intensität ist dann proportional zur unbekannten Ionenkonzentration. Für die weitere Diskussion wird angenommen, dass die PL-Intensität des langsamen Farbstoffs I_{slow} proportional zur Ionensorte A und die des schnellen Farbstoffs I_{fast} proportional zur Ionensorte B ist. Die gemessene Lumineszenzintensität der Farbstoffe ist dann sowohl durch die Farbstoffkonzentration als auch durch die Ionenkonzentration festgelegt. Die ursprüngliche Konzentrationen der Farbstoffmoleküle muss somit bekannt sein, um aus der Intensität der PL auf die Ionenkonzentration schließen zu können. Dieses Problem lässt sich grundsätzlich auf zwei Arten lösen, die im Folgenden ausführlich diskutiert werden sollen.

Bekannte Volumen Soll die Ionenkonzentration in einer Flüssigkeitsprobe untersucht werden, bei der es möglich ist ein wohl definiertes Volumen zu untersuchen kann die folgende Methode angewendet werden: Das entnommene Probenvolumen V_{test} wird mit einer definierten Menge einer Normlösung V_{norm} gemischt. Dabei ist die Konzentration des schnellen und des langsamen Farbstoffs in der Normlösung $c_{\text{fast/slow}}^{\text{norm}}$ bekannt. Die theoretische Lumineszenzintensität der jeweiligen Farbstoffanteile im Gesamtvolumen $I_{\text{fast/slow}}^{\text{theo}}$ lässt sich wie folgt berechnen:

$$I_{\text{fast/slow}}^{\text{theo}} \propto c_{\text{fast/slow}}^{\text{Ges}} = c_{\text{fast/slow}}^{\text{norm}} \times \frac{V_{\text{norm}}}{V_{\text{test}} + V_{\text{norm}}}. \quad (5.33)$$

Da die tatsächliche Lumineszenzintensität durch die Konzentration von Ionen der Sorte A c_A und B c_B beeinflusst wird, müssen die theoretischen Intensitäten über die jeweiligen Faktoren $\delta_A(c_A)$ und $\delta_B(c_B)$ korrigiert werden:

$$I_{\text{fast}} = \delta_A(c_A) \times I_{\text{fast}}^{\text{theo}} \quad \text{und} \quad I_{\text{slow}}^{\text{Dye}} = \delta_B(c_B) \times I_{\text{slow}}^{\text{theo}}. \quad (5.34)$$

Wie oben gezeigt, lassen sich über die Kombination einer Intensitätsmessung und der zeitlichen Analyse des Lumineszenzabklingens I_{fast} und $I_{\text{slow}}^{\text{Dye}}$ eindeutig bestimmen. Da auch die jeweiligen theoretisch zu erwartenden Intensitäten ohne Anwesenheit von Ionen der Sorte A und B bekannt sind, lässt sich so jeweils der Faktor $\delta_A(c_A)$ und $\delta_B(c_B)$ bestimmen. Über die bekannte Abhängigkeit dieses Skalierungsfaktors von der jeweiligen Ionenkonzentration lässt sich dann die genaue Konzentration der Ionen A und B errechnen.

Inhomogene Proben Soll die Ionenkonzentration in lebenden Organismen [190] oder einzelnen Zellen [191] bestimmt werden, kann die oben erläuterte Vorgehensweise nicht angewendet werden. Da für solche Systeme weder das genaue Volumen, noch die lokal tatsächlich vorhandene Farbstoffkonzentration bekannt ist, muss die Konzentration anders bestimmt werden. Hierfür bietet sich ein Fluoreszenzmarker an, welcher an eines der Farbstoffkonjugate gebunden wird. Die Lumineszenzintensität dieses Markers muss natürlich unabhängig von den zu detektierenden Ionen sein. Außerdem muss die Fluoreszenzbande in einem anderen spektralen Bereich liegen, als die charakteristische PL der beiden Farbstoffe. Die Lumineszenzintensität dieses Markers I_{ref} steht über einen Faktor γ in festem Zusammenhang zur theoretischen Lumineszenzintensität einer der Farbstoffe $I_{\text{fast/slow}}^{\text{theo}}$. Die tatsächliche Intensität dieser Farbstofflumineszenz ist natürlich über die Konzentrationsabhängigkeit der Ionen A und B durch $\delta_A(c_A)$ und $\delta_B(c_B)$ modifiziert:

$$I_{\text{fast/slow}} = \gamma \times \delta_{A/B}(c_{A/B}) \times I_{\text{ref}}. \quad (5.35)$$

Über eine Messung der Farbstofflumineszenz und die Messung der Referenzintensität, lässt sich bei bekanntem γ der jeweilige Faktor $\delta_A(c_A)$ und $\delta_B(c_B)$ festlegen und somit auch die gesuchte Ionenkonzentration bestimmen. Hierfür ist nur eine einzelne Referenzlumineszenz nötig, da bei bekannter Konzentration eines Farbstoffs, die des zweiten Farbstoffs über die zeitaufgelöste Messung bestimmt werden kann.

Es gibt mehrere Möglichkeiten solch einen Referenzmarker mit den beiden ionensensitiven Farbstoffkonjugaten zu kombinieren. Die erste Möglichkeit ist die Verwendung eines

weiteren Farbstoffmoleküls in einer ähnlichen Polymerhülle. Ebenfalls möglich ist das Einbringen eines Referenzfarbstoffs in die Polymerhülle eines der beiden ionensensitiven Farbstoffkonjugate. Da beide Verfahren ein weiteres Leuchtzentrum benötigen, müssen Effekte wie Reabsorption oder gegenseitige Beeinflussung der PL beachtet werden. Hier ist vor allem die Kombination von mehreren Farbstoffen in einer Polymerhülle deutlich anfälliger, da die zunehmende Kreuzkorrelation eine quantitative Auswertung erheblich erschwert. Um dieses Problem zu umgehen, kann die Analyse der QD-PL des QD-Farbstoffkonjugats genutzt werden. Dabei muss allerdings sichergestellt werden, dass die Intensität der QD-PL nicht durch die zu detektierenden Ionen beeinflusst wird. Des Weiteren muss hier ein möglicher Einfluss der Ionen auf den Energietransfer vom QD zum Farbstoff bedacht werden [192]. Es wird somit deutlich, dass die Bestimmung der gesuchten Ionenkonzentration aus zeitaufgelösten PL-Messungen prinzipiell möglich ist. Eine Verbindung der gemessenen Intensitäten mit den Konzentrationen ist allerdings nicht ohne Weiteres herzustellen und erfordert die genaue Kenntnis der gegenseitigen Wechselwirkungen.

5.5 Bestimmung der Anzahl an Farbstoffmolekülen in Quantenpunkt-Farbstoffkonjugaten

Mittlerweile werden für viele biologische Sensorkonzepte QD-Farbstoffkonjugate verwendet. Dabei kommt vor allem dem Energietransfer vom QD zum Farbstoff eine große Bedeutung zu. Der Transfer ist dabei nicht nur durch den spektralen Überlapp von Quantenpunktemission und Farbstoffabsorption bestimmt sondern natürlich auch durch die Anzahl an Farbstoffmolekülen in der Nähe eines QD. Für quantitative Analysen ist es somit enorm wichtig die genaue Anzahl an Farbstoffmolekülen in der Polymerhülle eines einzelnen QD zu kennen. Im folgenden Kapitel soll gezeigt werden, wie ebendiese Zahl sehr genau und erst im Anschluss an die Synthese der Konjugate bestimmt werden kann. Hierzu wurden zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen an CdSe/ZnS-QDs durchgeführt. Die QDs besitzen eine amphiphile Polymerhülle an welche ATTO590-Farbstoffmoleküle gebunden sind. Es wurden sowohl QD-Farbstoffkonjugate mit unterschiedlicher nomineller Farbstoffkonzentration untersucht als auch QDs mit unterschiedlicher Größe und damit verändertem Energietransfer. Die exzitronische Rekombination von QDs zeigt dabei ein bi-exponentielles Abklingverhalten, aufgrund der Speisung aus tiefer liegenden Triplett-Zuständen. In den QD-Farbstoffkonjugaten führt der Energietransfer vom QD zum Farbstoff zu einer verminderten Lebensdauer der Exzitonen am QD. Die PL eines einzelnen QD besitzt durch den zusätzlichen Verlustkanal der Anregung weiterhin ein bi-exponentiell Abklingen. Die zeitaufgelösten Messungen eines Ensembles von QD-Farbstoffkonjugaten zeigen allerdings deutliche Abweichungen von dem erwarteten bi-exponentiellen Verhalten. Der Grund hierfür ist die jeweils unterschiedliche Anzahl von Farbstoffmolekülen an den einzelnen QDs innerhalb des Ensembles. Tachiya *et al.* konnten dabei zeigen, dass die Annahme einer poissonverteilten Anzahl von Farbstoffmolekülen pro QD eine gute Beschreibung der experimentellen Transienten liefert [193, 194]. Es soll im Folgenden gezeigt werden, dass ebendiese statistische Verteilung nicht nur nötig ist, um eine korrekte Anpassung des Transfermodells an die Abklingkurven zu erhalten sondern darüber hinaus einen eindeutigen Wert für

die mittlere Anzahl an Farbstoffmolekülen pro QD liefert.

5.5.1 Poissonstatistik für die Anzahl an Farbstoffmolekülen

Die Poissonstatistik beschreibt die Verteilung unabhängiger seltener Ereignisse um seinen Erwartungswert [159]. Da bei der Synthese des QD-Farbstoffkonjugats maximal 2 % der ursprünglichen Anhydridringe des Polymers mit den Aminogruppen der Farbstoffmoleküle reagieren, ist die Annahme der Poissonverteilung gerechtfertigt. Die Wahrscheinlichkeit ρ_{Poisson} , dass die Anzahl n an Farbstoffmolekülen an einem Quantenpunkt gebunden ist, wird durch Gleichung 5.36 gegeben. Die Verteilung selbst ist damit nur durch den Erwartungswert N bestimmt, welcher den mittleren Wert für die Anzahl an Farbstoffmolekülen an einem einzelnen QD wiedergibt:

$$\rho_{\text{Poisson}}(n) = \frac{N^n}{n!} \times \exp(-N). \quad (5.36)$$

Die Breite der Verteilung, also die Streuung der Werte um den Erwartungswert, ist nicht durch einen zusätzlichen Parameter bestimmt, da die Varianz der Poissonstatistik dem Erwartungswert entspricht. Die Poissonstatistik beschreibt eine normierte Verteilungsfunktion womit gilt:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \rho_{\text{Poisson}}(n) = 1. \quad (5.37)$$

Damit lässt sich der Erwartungswert N zu folgendem Ausdruck zusammenfassen:

$$N = \langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \times \rho_{\text{Poisson}}(n) = \sum_{n=0}^{\infty} n \times \frac{N^n}{n!} \times \exp(-N). \quad (5.38)$$

Um die Verteilung der Anzahl von Farbstoffmolekülen pro QD im Energietransfermodell zu berücksichtigen, muss die feste Anzahl N durch die Verteilungsfunktion ersetzt werden. Hierfür wird N in Gleichung 5.16 durch die Verteilungsfunktion ersetzt und es ergibt sich damit folgender Ausdruck:

$$n_{\text{QD}}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \rho_{\text{Poisson}}(n) \times \left[n_{\text{QD}}^{\text{a}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{QD}}} - \frac{n \times t}{\tau_{\text{FRET}}}\right) + n_{\text{QD}}^{\text{b}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{t}}}\right) \right]. \quad (5.39)$$

Durch Ausmultiplikation und Verwendung der Normierung aus Gleichung 5.37 erhält man folgende Form:

$$n_{\text{QD}}(t) = n_{\text{QD}}^{\text{a}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{QD}}}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{N^n}{n!} \times \exp(-N) \times \exp\left(-\frac{n \times t}{\tau_{\text{FRET}}}\right) + n_{\text{QD}}^{\text{b}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{t}}}\right). \quad (5.40)$$

Eine Identifikation der Exponentialfunktion als unendliche Reihe führt letztlich zu:

$$n_{\text{QD}}(t) = n_{\text{QD}}^{\text{a}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{QD}}} - N \times \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{FRET}}}\right)\right]\right) + n_{\text{QD}}^{\text{b}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{t}}}\right). \quad (5.41)$$

Bei einem Vergleich von Gleichung 5.16 und 5.41 wird deutlich, dass die Annahme einer Poissonverteilung keine zusätzlichen Parameter erfordert. Die Annahme einer Verteilung

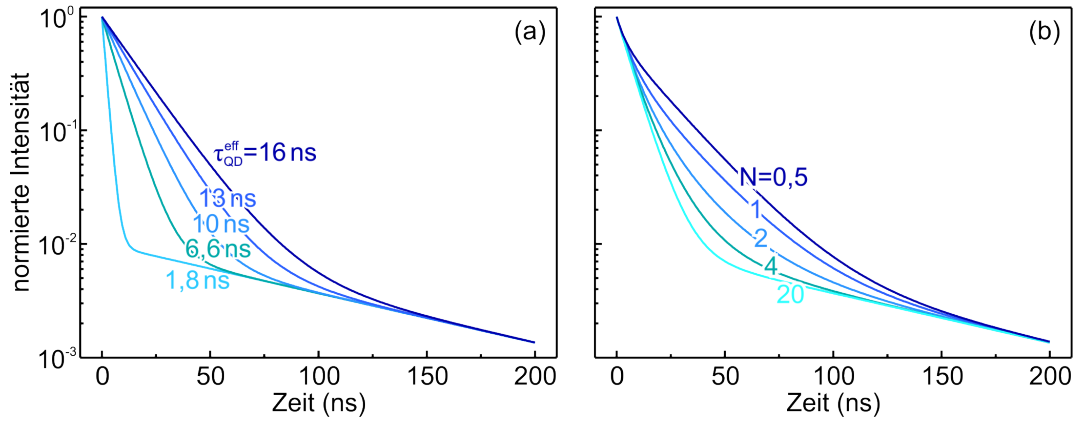


Abb. 5.17: Theoretische Abklingkurven der QD-PL für eine unterschiedliche Anzahl N an Farbstoffmolekülen in der Hülle der QDs unter der Annahme verschiedener Modellsysteme. (a) Berechnete Transienten nach Gleichung 5.17 für unterschiedliche Werte der schnellen Abklingkonstante $\tau_{\text{QD}}^{\text{eff}}$. (b) Berechnete Transienten nach Gleichung 5.41 für unterschiedliche Werte von N , bei konstantem Wert für $N/\tau_{\text{FRET}} = 0,1 \text{ ns}^{-1}$. Die Werte der Parameter in (a) und (b) sind wie folgt: $n_{\text{QD}}^{\text{a}} = 0,99$, $n_{\text{QD}}^{\text{b}} = 0,01$, $\tau_{\text{QD}} = 20 \text{ ns}$ und $\tau_{\text{QD}} = 100 \text{ ns}$.

der Anzahl an Farbstoffmolekülen pro QD hat allerdings zur Folge, dass N und τ_{FRET} mathematisch unabhängige Größen sind, was in Abb. 5.17(a) deutlich wird. Dort ist das Abklingverhalten nach Gleichung 5.17 für unterschiedliche Werte von $\tau_{\text{QD}}^{\text{eff}}$ dargestellt. Die Werte für die Zeitkonstanten τ_{QD} und τ_{t} sind dabei konstant gehalten. Es zeigt sich ein schnelleres Abklingen für größere Werte von $\tau_{\text{QD}}^{\text{eff}}$, aufgrund des verstärkten Energietransfers. Die resultierenden Transienten sind allerdings nicht eindeutig bezüglich der Anzahl an Farbstoffmolekülen pro QD, da der Wert von $\tau_{\text{QD}}^{\text{eff}}$ sowohl durch N als auch durch τ_{FRET} bestimmt ist. Gleiche Quotienten dieser beiden Werte liefern auch identische Transienten. Eindeutige Werte für diese Parameter lassen sich somit nicht durch eine Anpassung an experimentelle Transienten erhalten, lediglich der effektive Gesamttransfer kann bestimmt werden. In Abb. 5.17(b) sind die theoretischen Transienten nach Gleichung 5.41 für unterschiedliche Werte von N dargestellt. Auch hier sind die jeweiligen Werte für die Zeitkonstanten τ_{QD} und τ_{t} konstant, allerdings wird der Wert für τ_{FRET} so angepasst, dass der Quotient aus N und τ_{FRET} ebenfalls konstant ist. Das bedeutet, dass bei einer festen Anzahl an Farbstoffmolekülen pro QD der gesamte Energietransfer und somit $\tau_{\text{QD}}^{\text{eff}}$ gleich bleibt. Hier resultieren nun trotz des gleichen mittleren Energietransfers, welcher sich aus N/τ_{FRET} ergibt, aufgrund der statistischen Verteilung der Anzahl an Farbstoffmolekülen unterschiedliche Abklingkurven. Für sehr große Erwartungswerte N ähnelt der Verlauf des Abklingens mehr einem einfach bi-exponentiellen Verhalten. Dies liegt daran, dass die relative Streuung für große Werte von N deutlich geringer ist als für kleine Werte von N . Dieses unterschiedliche Streumaß hat eine unterschiedliche zeitliche Änderung der Besetzung für verschiedene N zur Folge, trotz gleichbleibendem mittleren Energietransfer. Die resultierenden theoretischen Transienten sind somit eindeutig durch die jeweiligen Parameter N und τ_{FRET} bestimmt.

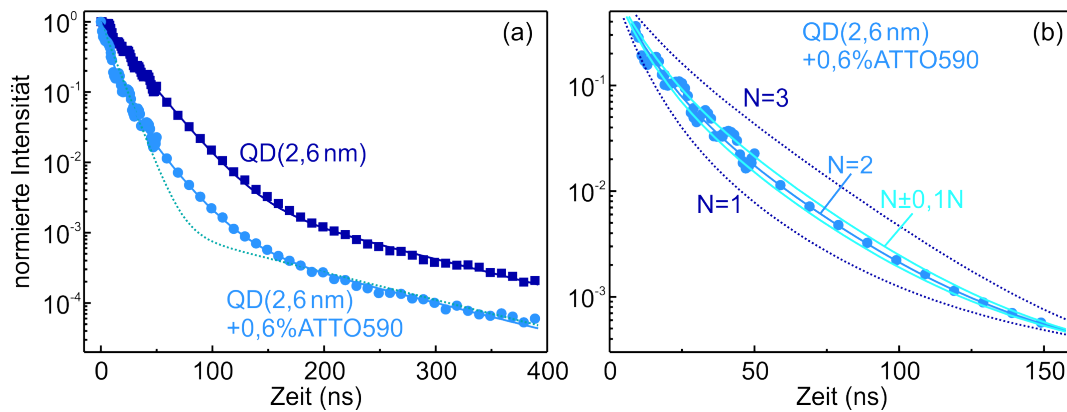


Abb. 5.18: Abklingkurven der QD-PL für Konjugate ohne Farbstoffmoleküle respektive mit einer nominellen Farbstoffkonzentration von 0,6 %. (a) Das Lumineszenzabklingen der reinen QDs ist mit einem bi-exponentiellen Abklingen angepasst. Ebenfalls gezeigt ist die beste bi-exponentielle Anpassung (gestrichelte Linie) und eine Anpassung unter der Annahme einer poissonverteilten Anzahl an Farbstoffmolekülen (durchgezogene Linie). (b) Vergrößerter Bereich des Abklingens der QD-PL vom QD-Farbstoffkonjugat mit einer Anpassung von unterschiedlichen Erwartungswerten der Farbstoffanzahl N .

5.5.2 Bestimmung der mittleren Anzahl an Farbstoffmolekülen an einem Quantenpunkt

Im vorherigen Abschnitt 5.5.1 wurde gezeigt, welchen Einfluss eine Verteilung der Anzahl an Farbstoffmolekülen pro QD auf das Abklingverhalten der QD-PL hat. Es wurde dabei deutlich, dass die Annahme einer Poissonverteilung für die mittlere Anzahl N an Farbstoffmolekülen keine zusätzlichen Parameter benötigt und darüber hinaus eine mathematisch eindeutige Verbindung zwischen einer experimentell bestimmten Transiente und den Parametern der Anpassung zulässt. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass eine exakte Beschreibung von experimentell bestimmten PL-Transienten von QD-Farbstoffkonjugaten erst durch die Berücksichtigung dieser Verteilung möglich ist. Darüber hinaus liefert eine Anpassung des Modells an das QD-Abklingen die mittlere Anzahl an Farbstoffmolekülen in einem QD-Farbstoffkonjugat.

Das dafür untersuchte QD-Farbstoffkonjugat besteht aus einem CdSe/ZnS-Quantenpunkt in dessen Polymerhülle sich ATTO590-Farbstoffmoleküle befinden. Die Absorptions- und Emissionsspektren des QD und des Farbstoffs sind in Abb. 5.14(a) auf Seite 85 dargestellt. Das Absorptionsmaximum der QDs liegt bei 520 nm, wobei das entsprechende Lumineszenzmaximum bei 533 nm zu finden ist. Aus einer Kalibrationskurve, welche das exzitonische Maximum und die entsprechende Größe des CdSe-Kerns in Verbindung bringt [129], lässt sich eine Größe des QD-Kerns von 2,6 nm ermitteln. Der spektrale Überlapp zwischen der QD-Emission und der Absorption des ATTO590-Farbstoffs führt zu einem strahlungslosen Energietransfer vom QD zum Farbstoff [166]. Der Einfluss dieses Energietransfers ist auch in Abb. 5.18 zu erkennen. Dort ist das zeitliche Abklingen der QD-PL ohne die Anwesenheit von Farbstoffmolekülen durch dunkle Quadrate wiedergegeben. Die hellen Kreise zeigen das Abklingverhalten der QD-

PL von QD-Farbstoffkonjugaten mit einer nominellen Farbstoffkonzentration von 0,6 %. Die Anwesenheit der Farbstoffe in der Polymerhülle der Quantenpunkte führt zu einem Energietransfer, was wiederum ein schnelleres Abklingen der QD-PL zur Folge hat. Das Lumineszenzabklingen der reinen QDs lässt sich sehr gut mit dem bi-exponentiellen Verlauf nach Gleichung 5.7 beschreiben und ist anhand der durchgezogenen dunklen Linie wiedergegeben. Die schnelle Abklingkomponente ergibt sich dabei zu $\tau_{\text{QD}}=22$ ns und die langsame Komponente zu $\tau_t=110$ ns. Eine Anpassung mit der bi-exponentiellen Gleichung 5.17 an die QD-PL in Anwesenheit von Farbstoffmolekülen ist durch die gestrichelte Linie gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass nur eine schlechte Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem theoretischen Abklingen herzustellen ist. Dieser Umstand lässt sich dadurch erklären, dass für jeden QD die gleiche Anzahl an Farbstoffmolekülen in seiner Hülle angenommen wird. Berücksichtigt man allerdings eine Verteilung dieser Anzahl, wie sie in Kapitel 5.5.1 beschrieben wurde, so führt eine Anpassung mit der entsprechenden Gleichung 5.41 zu einer perfekten Übereinstimmung zwischen dem Lumineszenzabklingen und dem theoretischen Modell. Dabei werden für eine Anpassung die Werte der Zeitkonstanten τ_{QD} und τ_t verwendet, welche durch das Abklingen des reinen QD bestimmt sind. Für die mittlere Anzahl an Farbstoffmolekülen pro QD ergibt sich dabei ein Wert von $N=2$. Die Zeitkonstante, welche den Energietransfer zwischen einem angeregten QD und einem einzelnen Farbstoffmolekül in seiner Polymerhülle beschreibt, ergibt sich dabei zu einem Wert von $\tau_{\text{FRET}}=20$ ns. In Abb. 5.18(b) ist nochmals das Lumineszenzabklingen von QDs mit einer nominellen Farbstoffkonzentration von 0,6 % in einem kleineren Zeitbereich gezeigt. Hier ist die Abweichung zwischen der bi-exponentiellen Anpassung und dem theoretischen Modell, welches die Verteilung der Farbstoffanzahl berücksichtigt, besonders groß. Die gezeigten Kurven ergeben sich aus einer Anpassung des Modells mit verschiedenen Werten der mittleren Farbstoffzahl N . Es ist zu erkennen, dass sich für Werte von $N=1$ und 3 deutliche Unterschiede zu dem experimentellen Abklingen der QD-PL ergeben. Eine Anpassung mit Werten von $N \pm 0, 1N$ um den Erwartungswert, zeigen noch eine annehmbare Übereinstimmung. Die Genauigkeit der Anpassung für die mittlere Farbstoffzahl N ist somit erstaunlich hoch und liegt im Bereich von 10 %. Für den ermittelten Wert der Zeitkonstanten τ_{FRET} ergibt sich eine Genauigkeit von 20 ± 5 ns. Bei einer Anpassung der Kurven mit Werten für τ_{FRET} innerhalb dieses Bereichs, liegen die entsprechenden Werte für N innerhalb des vorher bestimmten Fehlerbereichs von $\pm 0, 1N$.

5.5.3 Bestimmung der Farbstoffzahl bei Variation der Farbstoffkonzentration

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass eine korrekte Beschreibung des QD-PL-Abklingens eines Ensembles von QD-Farbstoffkonjugaten einer statistischen Verteilung der Farbstoffanzahl pro QD bedarf. Eine Anpassung des Modells liefert dabei einen genauen Wert für die mittlere Anzahl an Farbstoffmolekülen pro QD und für die Transferrate zwischen einem QD und einem einzelnen Farbstoffmolekül. Im Folgenden soll die Gültigkeit des Modells anhand unterschiedlicher nomineller Farbstoffkonzentrationen in der Polymerhülle des QD überprüft werden. Dabei werden wie in Kapitel 5.5.2 erneut CdSe/ZnS-QD mit einem Durchmesser des Kerns von 2,6 nm untersucht. An die Polymerhülle der QDs sind Farbstoffmoleküle mit einer nominellen Konzentration von

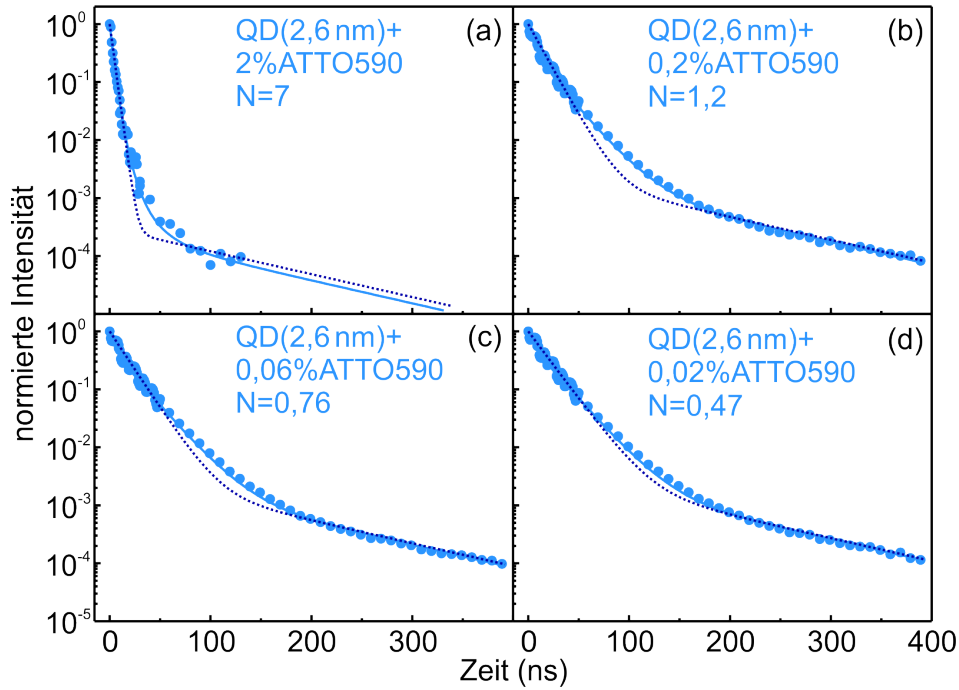


Abb. 5.19: Abklingverhalten der QD-PL von QD-Farbstoffkonjugaten mit unterschiedlicher nomineller Farbstoffkonzentration. Die gestrichelten Linien zeigen die beste bi-exponentiellen Anpassung und die durchgezogenen Linien geben die Anpassung unter Berücksichtigung einer Verteilung nach Gleichung 5.41 wieder. Ebenfalls angegeben sind die Werte für die mittlere Farbstoffanzahl N pro QD.

0,02 bis 2 % gebunden. In Abb. 5.19 ist das Abklingen der QD-PL für unterschiedliche Farbstoffkonzentrationen in der Polymerhülle der QDs gezeigt. Es ist zu erkennen, dass eine erhöhte nominelle Konzentration zu einem schnelleren Abklingen der QD-PL führt. Dies lässt darauf schließen, dass für höhere Konzentrationen auch mehr Farbstoffmoleküle pro QD gebunden sind, da ein effektiverer Energietransfer stattfindet. Die jeweils beste bi-exponentielle Anpassung an das Lumineszenzabklingen des QD nach Gleichung 5.7 ist durch die gestrichelten Linien dargestellt. Dabei werden die Werte der Zeitkonstanten $\tau_{\text{QD}}=22$ ns und $\tau_{\text{t}}=110$ ns verwendet, welche von dem Lumineszenzabklingen der reinen QDs bekannt sind. Es ist zu erkennen, dass vor allem im mittleren Zeitbereich Abweichungen zwischen den Transienten und der bi-exponentiellen Anpassung auftreten. Eine Anpassung mit Gleichung 5.41, welche die Verteilung der Anzahl an Farbstoffmolekülen berücksichtigt, ist in Abb. 5.19 mittels durchgezogener Linien dargestellt. Wie im vorherigen Kapitel bereits erläutert, liefert diese Anpassung nicht nur eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit den Transienten, sondern lässt auch die genaue Bestimmung der mittleren Anzahl an Farbstoffmolekülen pro QD zu. Es zeigt sich, dass die erhöhte nominelle Farbstoffkonzentration auch zu einer erhöhten mittleren Anzahl an Farbstoffmolekülen führt. Die in Abb. 5.19 gezeigten Anpassungen ergeben sich mit einem Wert der Zeitkonstanten τ_{FRET} von 20 ns.

Die Werte der mittleren Farbstoffzahl welche sich aus der Anpassung mit einer Verteilung von Farbstoffmolekülen pro QD nach Gleichung 5.41 ergeben, sollen mit der

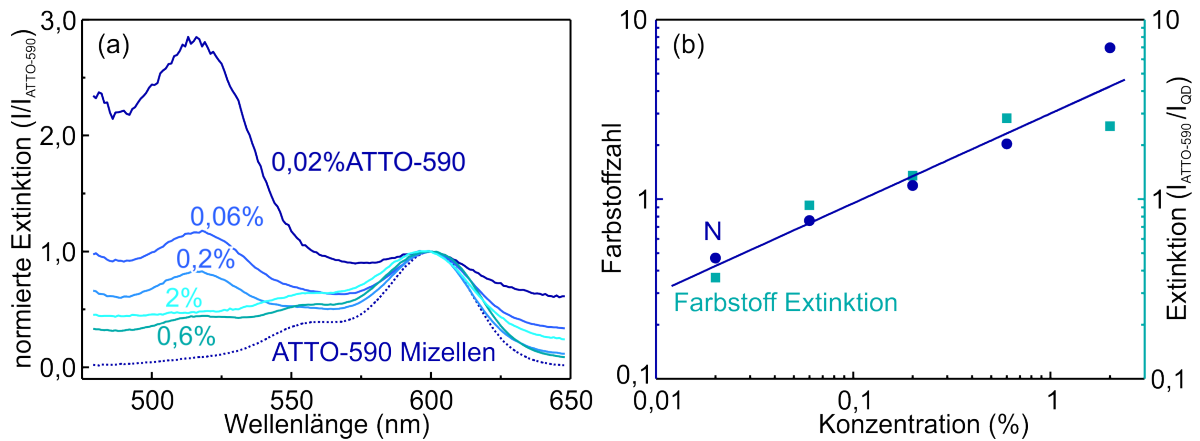


Abb. 5.20: (a) Normierte Extinktionsspektren für QD-Farbstoffkonjugate mit unterschiedlicher Farbstoffkonzentration. Die Extinktion ist jeweils auf das Maximum des ATTO590-Farbstoffs bei 590 nm normiert. (b) Farbstoffzahl pro QD für unterschiedliche nominelle Farbstoffkonzentrationen. Die Werte für N ergeben sich aus der Anpassung des Lumineszenzabklings der QDs und die relative Anzahl ergibt sich aus dem Extinktionsverhältnis von Farbstoff zu QD.

nominellen Farbstoffkonzentration verglichen werden. In Abb. 5.20(a) sind die normierten Extinktionsspektren für QD-Farbstoffkonjugate mit unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen dargestellt. Die Spektren sind auf die maximale Extinktion des Farbstoffs bei 590 nm normiert. Zusätzlich ist auch das normierte Extinktionsspektrum von leeren Polymermizellen mit einer nominellen Farbstoffkonzentration von 2 % dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit kleinerer Farbstoffkonzentration die relative Intensität der QD-Extinktionsbande bei 520 nm ansteigt. Dies ist damit zu erklären, dass weniger Farbstoffe an die QDs gebunden sind, wodurch die Farbstoffextinktion im Vergleich zur Extinktion des QD abnimmt. Einzige Ausnahme bildet das QD-Farbstoffkonjugat mit einer Farbstoffkonzentration von 2 %. Hier ist im höherenergetischen Bereich des Extinktionsspektrums keine Bande des QD zu erkennen, sondern lediglich ein breiter Untergrund. Dies kann an der sehr hohen Farbstoffkonzentration liegen, wodurch die Extinktion des QD nicht mehr zu beobachten ist. Zusätzlich kann bei hohen Konzentrationen die Streuung des eingestrahnten Lichts zu einem deutlichen Anstieg der gemessenen Extinktion führen. Aus der Intensität der QD-Extinktion bei 520 nm lässt sich das Verhältnis der Farbstoffkonzentration zu der QD-Konzentration bestimmen. Dieses Verhältnis ist ein Maß für die tatsächliche Anzahl an Farbstoffmolekülen pro QD. In Abb. 5.20(b) ist die Anzahl an Farbstoffmolekülen gegen die nominelle Farbstoffkonzentration durch die Synthese dargestellt. Es ist zum einen die mittlere Anzahl an Farbstoffen N angegeben, welche sich aus der Anpassung einer Verteilung der Farbstoffzahl an das Abklingen der QD-PL ergibt. Zum anderen ist die relative Extinktion der Farbstoffmoleküle gezeigt, welche ebenfalls ein Maß für die mittlere Farbstoffzahl ist. Es ist zu erkennen, dass beide Methoden der Bestimmung von Farbstoffmolekülen pro QD den selben funktionalen Zusammenhang zeigen. Die durchgezogene Linie zeigt eine Anpassung mit einem Potenzgesetz:

$$y(x) = A \times x^p. \quad (5.42)$$

Tab. 5.2: Für den Energietransfer in QD-Farbstoffkonjugaten bestimmte Größen in Abhängigkeit der nominellen Farbstoffkonzentration für CdSe/ZnS-QDs mit einer Größe von 2,6 nm. Die Werte für $\tau_{\text{QD}}^{\text{eff}}$ und N/τ_{FRET} ergeben sich aus der besten bi-exponentiellen Anpassung. Der Wert für N_{Poisson} resultiert aus der Verteilung der Farbstoffe pro QD. Die Werte für $I_{\text{ATTO590}}/I_{\text{QD}}$ ergeben sich aus den Extinktionsspektren.

Konzentration	$\tau_{\text{QD}}^{\text{eff}}$ (ns)	N/τ_{FRET} (ns ⁻¹)	N_{Poisson}	$I_{\text{ATTO590}}/I_{\text{QD}}$
0,02 %	18,6	0,008	0,47	0,37
0,06 %	16,4	0,016	0,76	0,92
0,20 %	13,8	0,027	1,20	1,35
0,60 %	10,5	0,050	2,00	2,82
2,00 %	3,4	0,250	7,00	2,54

Dabei ergibt die gezeigte Anpassung für die Potenz p und den Vorfaktor A Werte von $p = 0,5$ und $A = 3$. Hierbei ist zu beachten, dass beide Bestimmungsmethoden der Farbstoffzahl pro QD den gleichen physikalischen Zusammenhang zeigen, jedoch nur die Bestimmung über das zeitliche Abklingen der QD-PL auch absolute Werte für die mittlere Anzahl liefert. Die Bestimmung über die Extinktionsspektren gibt hingegen nur einen relativen Wert der Farbstoffanzahl wieder, was weitere Kalibrationsmessungen erfordert, um die exakte Zahl an Farbstoffmolekülen zu erhalten [144].

In Tab. 5.2 sind die konzentrationsabhängigen Größen zusammengefasst, welche mit der Farbstoffanzahl pro QD zusammenhängen. Aufgeführt sind die ermittelten Werte für $\tau_{\text{QD}}^{\text{eff}}$, welche sich aus der besten bi-exponentiellen Anpassung an die Transienten der QD-PL ergeben. Über den bekannten Wert für die schnelle Komponente des Abklingens der QD-PL von $\tau_{\text{QD}} = 22$ ns lässt sich mit Hilfe von Gleichung 5.18 ein Wert für das Verhältnis der Farbstoffzahl N und der Transferrate τ_{FRET} bestimmen. Der qualitative Verlauf zwischen dem Gesamttransfer N/τ_{FRET} und der nominellen Farbstoffkonzentration entspricht dem Verhalten der anders bestimmten Transfergrößen N_{Poisson} und $I_{\text{ATTO590}}/I_{\text{QD}}$. Es ist aber zu beachten, dass die Anpassung des Lumineszenzabklingens mit einem rein bi-exponentiellen Verhalten teilweise recht große Abweichungen aufweist und die so erhaltenen Parameter recht fehlerbehaftet sind. In Tab. 5.2 ist ebenfalls die Farbstoffanzahl N_{Poisson} angegeben, welche sich aus einer Anpassung an das Abklingen der QD-PL mit Hilfe der Poissonverteilung ergibt. Zusätzlich aufgeführt ist das Verhältnis der Extinktion des ATTO590-Farbstoffs und des QD, das sich aus Abb. 5.20(a) ergibt.

5.5.4 Bestimmung der Farbstoffzahl bei Variation des spektralen Überlapp

Im vorherigen Kapitel wurde die Konzentrationsvariation der Farbstoffmoleküle in einem QD-Farbstoffkonjugat diskutiert. Hierbei wurde stets das selbe Farbstoffkonjugat aus ATTO590-Molekülen an einem CdSe/ZnS-QD mit einem Durchmesser von 2,6 nm betrachtet. Eine Variation der Farbstoffkonzentration und somit der mittleren Farbstoffanzahl pro QD führte zu einem deutlich veränderten Energietransfer.

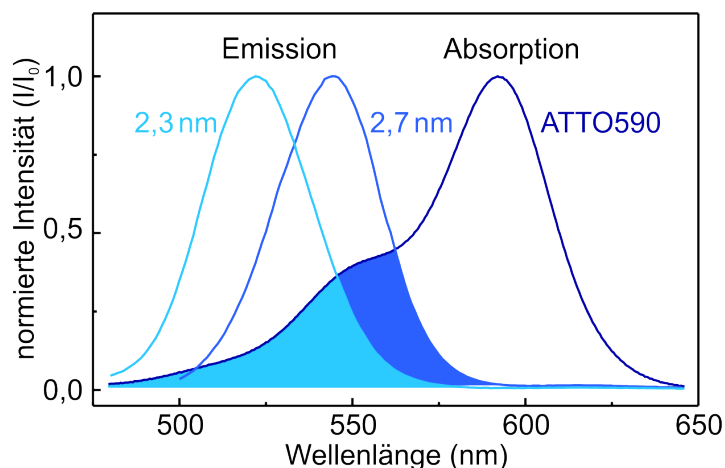


Abb. 5.21: Normierte Lumineszenzspektren für CdSe/ZnS-QDs mit unterschiedlicher Größe und Absorptionsspektrum des ATTO590-Farbstoffs. Zusätzlich ist der jeweilige spektrale Überlapp zwischen QD-Emission und Farbstoffabsorption hervorgehoben.

Im Folgenden soll eine Änderung des Energietransfers diskutiert werden, welche sich durch eine Variation des spektralen Überlapps zwischen QD-Emission und Farbstoffabsorption ergibt. Über die Größenvariation des CdSe/ZnS-QD wird das entsprechende Emissionsmaximum verschoben [5], wobei stets ATTO590-Farbstoffmoleküle mit einer nominellen Konzentration von 2% in der Polymerhülle verwendet werden. In Abb. 5.21 ist das Emissionsspektrum für zwei unterschiedlich große CdSe/ZnS-QD dargestellt. Über die Maxima der QD-PL von 521 und 544 nm kann die Größe des jeweiligen CdSe-Kerns mit 2,3 und 2,7 nm abgeschätzt werden [129]. Ebenfalls in Abb. 5.21 dargestellt ist das Emissionsspektrum des verwendeten ATTO590-Farbstoffs und der sich ergebende spektrale Überlapp zwischen der QD-Emission und der Farbstoffabsorption.

In Abb. 5.22 ist das Lumineszenzabklingen der QDs mit und ohne Farbstoffmoleküle in der jeweiligen Polymerhülle für unterschiedliche Durchmesser der QDs dargestellt. Das Abklingverhalten der QDs ohne Farbstoffe lässt sich in beiden Fällen sehr gut mit dem bi-exponentiellen Abklingen nach Gleichung 5.7 beschreiben. Für die schnelle Zeitkonstante τ_{QD} ergibt sich ein Wert von ungefähr 20 ns und für die langsame Komponente τ_t entsprechend von 80 ns. Das QD-Farbstoffkonjugat zeigt ein schnelleres Abklingen der QD-PL wegen des Energietransfers vom QD zum Farbstoff. Trotz nominell gleicher Farbstoffkonzentrationen ist im Falle des größeren QD mit einem Durchmesser von 2,7 nm ein schnelleres Abklingen der QD-PL zu beobachten. Dies ist aufgrund des größeren spektralen Überlapps zwischen der QD-Emission und der Farbstoffabsorption auch zu erwarten [166]. Die gestrichelten Linien geben jeweils die beste bi-exponentielle Anpassung an das Abklingen der QD-PL des QD-Farbstoffkonjugats wieder. Es ergeben sich, wie in den vorherigen Kapiteln bereits besprochen, deutliche Abweichungen zu den experimentell bestimmten Transienten. Eine korrekte Beschreibung der Abklingkurven erfordert eine Verteilung der genauen Anzahl an Farbstoffmolekülen pro QD. Die durchgezogenen Linien in Abb. 5.22 geben die Anpassung unter der Annahme einer poissonverteilten Anzahl von Farbstoffmolekülen pro QD wieder (siehe Gleichung 5.41).

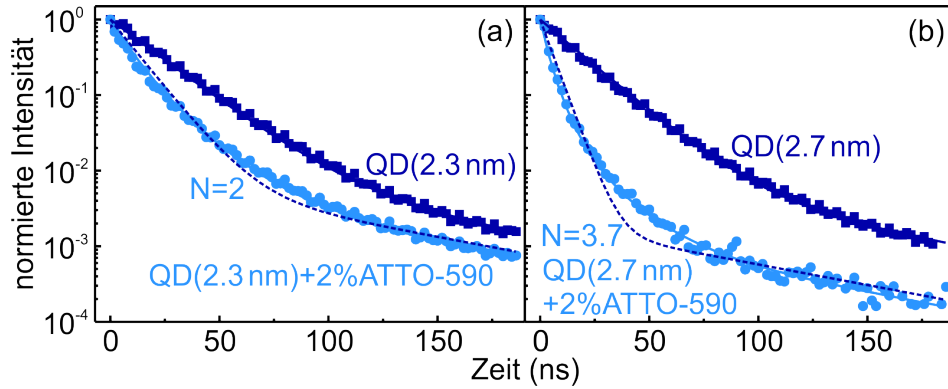


Abb. 5.22: Lumineszenzabklingen der CdSe/ZnS-QDs von QD-Farbstoffkonjugaten mit respektive ohne ATTO590-Farbstoff für QD-Durchmesser von 2,3 nm (a) und 2,7 nm (b). Die gestrichelten Linien geben die beste bi-exponentielle Anpassung wieder; die durchgezogenen Linien resultieren aus der Annahme einer poissonverteilten Anzahl an Farbstoffmolekülen.

Es zeigt sich nicht nur eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit den experimentellen Transienten, zusätzlich liefert die Anpassung eindeutige Werte für die mittlere Anzahl an Farbstoffmolekülen N und die Zeitkonstante des Energietransfers zwischen einem QD und einem einzelnen Farbstoffmolekül τ_{FRET} . Für den kleineren QD ergibt sich eine mittlere Farbstoffanzahl pro QD von $N=2$, wohingegen sich beim großen QD ein Zahl von $N=3,7$ ergibt. Eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Transienten ist nur möglich, wenn die Transferzeit τ_{FRET} bei dem kleinen QD auf 35 ns und bei dem großen QD auf 15 ns angepasst wird. Diese Erhöhung der Transferrate $W (\propto 1/\tau)$ mit steigender Größe des QD ist mit dem erhöhten spektralen Überlapp zu erklären (siehe Abb. 5.21) [12]. In Tab. 5.3 sind die Werte der Anpassungsparameter für unterschiedliche QD-Größen dargestellt. Zusätzlich wird die Änderung des spektralen Überlapps J und der Transferrate W_{FRET} relativ zu dem 2,6 nm großen QD gezeigt. Dabei ist auffällig, dass der Anstieg der Transferrate mit zunehmender QD-Größe stärker ist als die Zunahme des spektralen Überlapps J . Dies lässt darauf schließen, dass nicht nur ein Energietransfer im Rahmen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung stattfindet, sondern auch die Austauschwechselwirkung zwischen den Wellenfunktionen berücksichtigt werden muss [15].

Tab. 5.3: Parameter der Anpassung des QD-Lumineszenzabklingens für CdSe/ZnS-QD-Farbstoffkonjugate mit unterschiedlichen QD-Größen. Die relativen Werte der Transferrate W_{FRET} und des spektralen Überlapps J beziehen sich auf den Wert des 2,6 nm großen QD.

QD-Durchmesser	N_{Poisson}	τ_{QD} (ns)	τ_t (ns)	τ_{FRET} (ns)	Rel. W_{FRET}	Rel. J
2,3 nm	2	17,7	80	35	0,57	0,66
2,6 nm	7	22	100	20	1	1
2,7 nm	3,7	20	80	10	1,33	1,09

5.6 Diskussion der optischen Untersuchungen an Quantenpunktkonjugaten

Die Konjugation von Farbstoffmolekülen an unterschiedliche Nanopartikel erlaubt die Lebensdauer der jeweiligen Farbstofflumineszenz um viele Größenordnungen zu kontrollieren. Während AuNP-Farbstoffkonjugate ein mono-exponentielles Abklingen der Lumineszenz mit einer Zeitkonstante von wenigen Nanosekunden zeigen, erhöht sich aufgrund des resonanten Energietransfers die Abklingkonstante bei QD-Farbstoffkonjugaten auf etwa 100 ns. Über die Dotierung der QD-Hülle mit Manganionen lässt sich die Abklingkonstante sogar im Bereich einiger Millisekunden kontrollieren. Aufgrund dieser deutlich unterschiedlichen Zeitkonstanten ist es möglich Farbstoffmoleküle mit identischen Emissionsbanden über zeitaufgelöste Messungen voneinander zu unterscheiden. Anhand von zwei unterschiedlichen Konjugaten – den AuNP- und den undotierte QD-Farbstoffkonjugaten – konnte das Mischungsverhältnis beider Konjugate quantitativ bestimmt werden. Für die Bestimmung absoluter Konzentrationen sind die zeitaufgelösten Messungen an sich nicht ausreichend, da hierfür zusätzliche Intensitätsmessungen benötigt werden.

Der Energietransfer vom QD zu daran gebundenen Farbstoffmolekülen kann jedoch nicht ausschließlich dafür genutzt werden die Lebensdauer der Farbstofflumineszenz zu kontrollieren. Der Transfer hat ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Lebensdauer der QD-Lumineszenz. Da dieser Energietransfer stark von der genauen Anzahl an gebundenen Farbstoffmolekülen abhängt, ist es möglich diese aus dem zeitlichen Abklingen der QD-PL zu bestimmen. Erst die Berücksichtigung einer poissonverteilten Anzahl der Farbstoffmoleküle pro QD führt zu einer korrekten Beschreibung des Lumineszenzabklingens. Zusätzlich resultiert die Anpassung des Abklingens in eindeutigen Werten für die mittlere Anzahl an Farbstoffmolekülen pro QD und liefert darüber hinaus einen präzisen Wert für die Transferzeit zwischen dem QD und einem einzelnen Farbstoffmolekül. Dies wird nicht nur für unterschiedliche Farbstoffkonzentrationen in der Polymerhülle der QDs gezeigt sondern auch für QDs mit verschiedener Größe respektive verändertem Energietransfer. Die zeitaufgelösten Messungen der QD-PL liefern somit genaue Werte für die Anzahl an Farbstoffmolekülen ohne auf zusätzliche Messungen zurückgreifen zu müssen.

Es wird deutlich, dass zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen von QD-Farbstoffkonjugaten erhebliche Vorteile gegenüber einfachen Intensitätsmessungen bieten. Zum einen kann das Potential für die gleichzeitige Detektion von unterschiedlichen Farbstoffen erheblich gesteigert werden, zum anderen ist auch eine genaue Charakterisierung des QD-Farbstoffkonjugat möglich. Die zeitaufgelösten Messungen liefern überaus genaue Werte gegenüber einer Kontamination mit freien Farbstoffmolekülen und benötigen darüber hinaus auch keine externen materialspezifischen Parameter.

6 Zusammenfassung

Das zeitliche Besetzungsverhalten angeregter Zustände ist durch den Energietransfer zu benachbarten Energieniveaus bestimmt. Dies gilt sowohl für ausgedehnte exzitonische Zustände, als auch für stark lokalisierte Niveaus in einzelnen Atomen oder Molekülen. Für das tiefere Verständnis des Wechselspiels zwischen unterschiedlichen Zuständen ist die Untersuchung des Energietransfers ebenso wichtig wie für die Entwicklung und Optimierung von Halbleiterbauelementen. Die zeitaufgelöste Spektroskopie ist eine geeignete Methode, um den Energietransfer zu untersuchen, da sie einen direkten Zugang zur Besetzung von optisch aktiven Zuständen erlaubt. Die Analyse des zeitlichen Abklingens der Photolumineszenz erlaubt damit eine quantitative Beschreibung der beteiligten Transferprozesse.

In dieser Arbeit wurden Halbleiternanodrähte und -quantenpunkte mit Hilfe der zeitaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie hinsichtlich ihres Energietransfers untersucht. Die Abklingkonstanten der unterschiedlichen Lumineszenzzentren können im Bereich von wenigen Nanosekunden bis hin zu einigen Millisekunden bestimmt werden. Der Energietransfer zwischen den hier untersuchten Zentren ist, aufgrund der typischen Abstände im Bereich von einigen Nanometern, durch die gegenseitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung bestimmt. Die Beschreibung dieser Wechselwirkung und dem damit verbundenen Transfer erfolgt im Rahmen des resonanten Energietransfermodells nach Theodor Förster. Aufgrund der verringerten Dimensionalität der untersuchten Halbleiterstrukturen muss das ursprüngliche Transfermodell so modifiziert werden, dass die besondere Morphologie der Probenstrukturen berücksichtigt wird. Der strahlungslose Energietransfer von einem angeregten Akzeptor zu einem Donator führt zu einer verringerten Lebensdauer des angeregten Akzeptorzustands. Aufgrund der statistischen Verteilung von Akzeptoren und Donatoren in einem Ensemble, zeigt das Abklingen der Donatorlumineszenz ein komplexes Verhalten, welches durch äußere Einflüsse stark modifiziert werden kann.

Die zeitaufgelösten optischen Untersuchungen von mangan- respektive terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten können im Rahmen des modifizierten Förstermodells korrekt beschrieben werden. Die Nanodrähte besitzen einen typischen Durchmesser von 100 nm und eine Länge von mehreren Mikrometern. Sowohl die Mangan- als auch die Terbiumlumineszenz besitzt in den ZnS-Nanodrähten eine lange Lebensdauer im Bereich einiger Millisekunden, welche im Spin- und Paritätsverbot der jeweiligen Übergänge begründet liegt. Der Energietransfer von angeregten Ionen zu nichtstrahlenden Zentren innerhalb des Kristalls führt zu einer Abweichung vom erwarteten mono-exponentiellen Abklingen der jeweiligen Lumineszenz. Die systematische Variation unterschiedlicher Parameter konnte dabei die Zusammenhänge zwischen dem Lumineszenzabklingen und dem Energietransfer offen legen. Für geringe Dotierkonzentrationen zeigen die ZnS-Nanodrähte einen eindimensionalen Energietransfer bezüglich der Mangan- respektive Terbiuman-

regung. Durch eine Erhöhung der Konzentration verringern sich die typischen Abstände zwischen den Dotieratomen, was zu einer verstärkten Energiemigration zwischen diesen führt. Diese verstärkte Migration resultiert dabei nicht nur in einer verkürzten Lumineszenzlebensdauer, sondern beeinflusst auch die Dimensionalität des Transfers für besonders hohe Konzentrationen. Die starke Verringerung der typischen Abstände innerhalb der ZnS-Nanodrähte führt zu einem verminderten Einfluss der tatsächlichen Morphologie und damit zu einer Erhöhung der Dimension hin zum dreidimensionalen Festkörper. Die Umgebungstemperatur hat ebenfalls Einfluss auf das Zeitverhalten der Lumineszenzbanden. Dabei kann das schnellere Lumineszenzabklingen mit steigender Temperatur im Rahmen des modifizierten Förstermodells erklärt werden. Die temperaturbedingte Verbreiterung der Lumineszenzbanden führt zu einem erhöhten spektralen Überlapp und damit zu einem effektiveren Transfer zwischen Donator und Akzeptor. Dieser verbesserte Transfer kann im Rahmen des Förstermodells mit einer Steigerung des Försterradius beschrieben werden. Die Variation der Anregungsleistung hat ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf das zeitliche Lumineszenzabklingen. So führt eine gesteigerte Anregungsleistung zu einem langsameren Abklingen der Photolumineszenz, was in einer Sättigung der nichtstrahlenden Zentren durch die erhöhte Laseranregung begründet liegt.

Die Realisierung eines experimentellen Messaufbaus für mikroskopische zeitaufgelöste Messungen ermöglicht es einzelne ZnS-Nanodrähte zu untersuchen. Aus dem Vergleich von Messungen an einzelnen Nanodrähten und verschiedenen Ensembles von Drähten wird deutlich, dass sich der Energietransfer innerhalb eines Nanodrahts nicht von dem Transfer in einem Ensemble von Drähten unterscheidet. Dies liegt zum einen an der großen Homogenität der hergestellten Nanodrähte, zum anderen aber auch an der großen Anzahl an Leuchtzentren pro Nanodraht. So sind alle relevanten Anordnungen von Donatoren und Akzeptoren welche in einem Ensemble zu finden sind bereits in einem einzelnen ZnS-Nanodrahts realisiert. Auf dieser Grundlage ist es möglich die Resultate einer eigens entwickelten Monte-Carlo-Simulation für den mikroskopischen Energietransfer innerhalb eines Drahts mit den experimentellen Resultaten aus den makroskopischen Messungen zu vergleichen. Dabei können alle auftretenden Abhängigkeiten des Energietransfers im Rahmen des Förstermodells und der mikroskopischen Simulation qualitativ in gleichem Maße erklärt werden. Die Monte-Carlo-Simulation von stark dotierten Nanodrähten offenbart dabei den erheblichen Einfluss der Aufwärtskonversion, welche im Rahmen des modifizierten Förstermodells nicht explizit behandelt werden kann. Zusätzlich zu den zeitaufgelösten Untersuchungen der ZnS-Nanodrähte liefern weitere optische Untersuchungen ein umfassendes Gesamtbild der faszinierenden Eigenschaften dieser Drähte. So zeigt die resonante Ramanspektroskopie eine starke Polarisationsabhängigkeit der auftretenden Signale, welche der besonderen Morphologie der Nanodrähte geschuldet ist. Über anregungsspektroskopische Untersuchungen kann sowohl die Zuordnung als auch die Lage der vielfältigen Terbiumzustände ermittelt werden.

Der Energietransfer in Halbleiterquantenpunkt-Farbstoffkonjugaten kann ebenfalls im Rahmen des resonanten Energietransfers nach Förster beschrieben werden. Die lange Lebensdauer der exzitonischen Niveaus in solchen Quantenpunkten liegt in einer starken Aufspaltung von Singulett- und Triplettzustand begründet. Die thermische Speisung

des strahlenden Singulettzustands aus dem energetisch tiefer liegenden Triplettzustand resultiert in einer Abklingkonstanten im Bereich von 100 ns. Über eine Dotierung der Quantenpunkte mit Manganionen lässt sich ein weiteres Lumineszenzzentrum in die Quantenpunkte einbringen. Dabei zeigen diese dotierten Quantenpunkte die typische Manganlumineszenz bei 580 nm. Die Lebensdauer dieser Lumineszenzbande beträgt etwa 4 ms, welche deutlich über dem bekannten Wert aus dem Volumenmaterial liegt. Die Erhöhung der Lebensdauer ist dabei der starken Dimensionsreduzierung der Nanostrukturen geschuldet, welche zu einer effektiven Reduktion des Brechungsindex führt und damit die Übergangswahrscheinlichkeit verringert. Über einen mehrstufigen Energietransfer aus den Manganzuständen können diese selbst höher energetische Quantenpunktzustände speisen. Dies führt dazu, dass die Quantenpunktlumineszenz selbst eine große Abklingkonstante von 4 ms aufweist. Über eine amphiphile Polymerhülle können unterschiedliche Quantenpunktstrukturen mit organischen Farbstoffmolekülen funktionalisiert werden. Der strahlungslose Energietransfer vom Quantenpunkt zum Farbstoff führt dabei nicht nur zu einer reduzierten Lebensdauer der Quantenpunktlumineszenz, sondern beeinflusst auch das Abklingen der Farbstofflumineszenz maßgeblich. So gelingt es die langen Lebensdauern der Quantenpunktzustände auf die sonst sehr schnell abklingenden Farbstoffmoleküle zu übertragen. Über die Funktionalisierung von Goldnanopartikeln und undotierten respektive dotierten Quantenpunkten ist es gelungen Farbstoffmoleküle mit typischen Abklingkonstanten im Bereich von wenigen Nanosekunden, 100 ns und einigen Millisekunden zu erhalten. Dadurch können Farbstoffmoleküle mit gleichen Emissionsbanden einzig über ihre deutlich unterschiedliche Abklingcharakteristik identifiziert werden. Über eine Anpassung des Lumineszenzabklings einer Mischung aus funktionalisierten Farbstoffkonjugaten ist es möglich die Anteile der einzelnen Farbstoffe sehr genau zu bestimmen. Dieses zeitaufgelöste Multiplexing führt zu einer erheblichen Steigerung des Potentials der gleichzeitigen Detektion von Ionen.

Für quantitative Analysen mit Hilfe von Quantenpunkt-Farbstoffkonjugaten ist es enorm wichtig das System mikroskopisch sehr genau zu kennen. Vor allem die genaue Zahl an Farbstoffmolekülen am Quantenpunkt ist für den Energietransfer und damit verbundene Sensorsysteme von enormer Bedeutung. Einfache Lumineszenz- oder Absorptionsmessungen sind für die Bestimmung der Farbstoffzahl recht ungeeignet, da sie zum einen sehr fehleranfällig sind was die Kontamination mit freien Farbstoffmolekülen angeht und zum anderen zusätzliche Anpassungsparameter benötigen. Die zeitaufgelöste Messung der Quantenpunktlumineszenz besitzt diese Schwächen nicht, da nur die tatsächlich am Quantenpunkt gebundenen Farbstoffmoleküle für den Energietransfer und somit das Zeitverhalten eine Rolle spielen. Für die korrekte Beschreibung des Abklings der Quantenpunktlumineszenz muss die statistische Verteilung der Farbstoffmoleküle in einem Ensemble von Farbstoffkonjugaten berücksichtigt werden. Die Anpassung mit der Poissonstatistik liefert dabei nicht nur eine perfekte Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, sondern ist dazu noch unabhängig von zusätzlichen Parametern. Dadurch kann über eine Anpassung an die Transienten sowohl die genaue Anzahl an Farbstoffmolekülen als auch die Transferrate zwischen dem Quantenpunkt und einem einzelnen Farbstoffmolekül bestimmt werden. Die Bestimmung der Farbstoffzahl über die Anpassung des Quantenpunktabklings ist damit nicht nur sehr genau, sondern auch unabhängig von zusätzlichen Kalibrationsmessungen.

Die korrekte Beschreibung des Energietransfers in niedrigdimensionalen Halbleiternanostrukturen führt zu einem besseren Verständnis der Dynamik von optisch aktiven Zuständen. Zusätzlich können die gewonnenen Erkenntnisse dafür genutzt werden bestehende Anwendungen deutlich zu verbessern und neue Konzepte zu etablieren.

7 Summary

The importance of semiconductor nanostructures for technological applications has rapidly grown in the last decades. Most of the present nanostructure devices are based on the remarkably electrical properties of the semiconductor material. On the other hand, their remarkable optical properties enable the usage of semiconductor nanostructures in a wide field of different applications. Nowadays, nanostructures with highly efficient photoluminescence properties can be synthesized. The understanding and control of the photoluminescence dynamics in such structures is of major importance for potential optical applications. In most materials the dynamic of excitation energy is determined by an energy transfer from the excited donor to an adjacent acceptor. For donor-acceptor distances in the range of several nanometers this transfer is dominated by a dipol-dipol interaction. A description of this energy transfer in low dimensional nanostructures is given by a modified version of the original Förster model. In this work semiconductor nanowires as well as quantum dots were investigated by time resolved spectroscopy to yield information about the population of different energetic states.

ZnS nanowires with a diameter of 100 nm and a length of several micrometers were implanted with manganese and terbium, respectively. Both ions show a slowly decaying luminescence, which is highly non-exponential due to the energy transfer to nonradiative centers within the nanowires. A systematic variation of doping concentration, ambient temperature and excitation power yields a complete understanding of the energy transfer in the framework of the modified Förster model. The realization of a microscopic time resolved setup enables a comparison of the decay characteristics of single nanowires with an ensemble of wires. Remarkably, the luminescence decay of a single wire is the same as the one of many nanowires due to the uniformity of the wires and the high number of donor-acceptor pairs within a single wire. Therefore, the ensemble measurements can be compared to an especially developed Monte Carlo simulation of the microscopic energy transfer in a single wire. The results of the simulation are in good agreement with the fitting of the modified Förster model. Although, only the Monte Carlo simulation exposes the important role of selfquenching for high dopand concentrations. In addition to the time resolved measurements different optical techniques were used to investigate the unique features of the ZnS nanowires. Resonant Raman scattering experiments of single nanowires show a high angular dependence regarding the orientation of the wire and the polarization of the incident and the scattered light. This polarization dependence underlines the unique morphology of the nanowires. Additionally, photoluminescence excitation spectroscopy discloses the exact transitions within the variety of terbium states and yields information on the energy transfer from the ZnS host material.

Colloidal semiconductor quantum dots with attached dye molecules were investigated by time resolved measurements to gain a better understanding of the transfer charac-

teristics in such conjugates. Quantum dots show a slowly decaying luminescence with a lifetime in the range of 100 ns, due to the enhanced singlet-triplet splitting in such zero dimensional structures. By manganese doping of these quantum dots their lifetime can be enhanced by several orders of magnitude, for the manganese luminescence itself exhibits a decay time in the millisecond range. For the use of colloidal quantum dots in biological sensor applications a functionalization with ionsensitive dyes is required. A tuning of the spectral overlap between the quantum dot emission and the dye absorption leads to an efficient energy transfer. This transfer results in a tremendous enhancement of the luminescence lifetime of the dye, yielding dye molecules with similar luminescence spectra but significantly different decay times. Time resolved measurements not only enable to distinguish between these different types of dyes, but furthermore, allow the determination of the exact ratio of several dyes in a given solution, which is the basis of temporal multiplexing.

Most biological sensing applications require the correct knowledge of the quantum dot dye conjugate, especially the exact number of dye molecules per quantum dot is of great importance for quantitative determinations. As the binding of molecules to the polymer shell of the quantum dot underlies a certain statistic, this statistical distribution has to be taken into account for a correct characterisation of the energy transfer. The consideration of a Poisson distributed number of dye molecules per quantum dot leads to a good description of the experimentally determined decay of the quantum dot luminescence. Additionally, the fitting within the energy transfer model results in unique values for the average number of dye molecules per quantum dot as well as for the transfer rate between the quantum dot and a single dye molecule. This time resolved method is not only very robust against contamination with non-attached dye molecules, but also it does not require any additional parameters or calibration measurements.

In this work the importance of the energy transfer for semiconductor nanostructures is revealed. A better understanding of the transfer characteristics is of great significance for an advancement of optical devices. Additionally, the energy transfer can be used to enhance current sensor concepts, which extends the application area of this material class.

Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore, *Electronics* **38**, 114 (1965).
- [2] B. Y. Xia et al., *Advanced Materials* **15**, 353 (2003).
- [3] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux, *Applied Physics Letters* **47**, 1099 (1985).
- [4] R. Rossetti, S. Nakahara, and L. E. Brus, *The Journal of Chemical Physics* **79**, 1086 (1983).
- [5] B. O. Dabbousi et al., *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 9463 (1997).
- [6] T. Förster, *Zeitschrift für Naturforschung* **4A**, 321 (1949).
- [7] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002.
- [8] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, Oldenburg Wissenschaftsverlag GmbH, 2007.
- [9] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductor*, Springer Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [10] U. Woggon, *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*, Springer Berlin Heidelberg New York, 1997.
- [11] T. H. Förster, *Discussions of the Faraday Society* **27**, 7 (1959).
- [12] T. Förster, *Radiation Research Supplement* **2**, 326 (1960).
- [13] L. Chen et al., *Physical Review B* **76**, 115325 (2007).
- [14] T. Förster, *Annalen der Physik* **6**, 55 (1948).
- [15] D. L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics* **21**, 836 (1953).
- [16] P. De Visschere and K. Neyts, *Journal of Luminescence* **52**, 313 (1992).
- [17] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Physical Review Letters* **7**, 118 (1961).
- [18] J. Giordmaine, *Physical Review Letters* **8**, 19 (1962).
- [19] Haraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, *Quartz glass for optics data properties*, Technical Data Sheet, 2013.
- [20] J. Eichler, L. Dünkel, and B. Eppich, *Laser Technik Journal* **1**, 63 (2004).
- [21] X. Fang et al., *Progress in Materials Science* **56**, 175 (2011).
- [22] X. S. Fang, C. H. Ye, L. D. Zhang, Y. H. Wang, and Y. C. Wu, *Advanced Functional Materials* **15**, 63 (2005).
- [23] M. Zacharias, K. Subannajui, A. Menzel, and Y. Yang, *Physica Status Solidi (B)*

- 247**, 2305 (2010).
- [24] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, and Y. Li, *Nature* **437**, 121 (2005).
 - [25] M. a. Zimmler et al., *Nano letters* **8**, 1695 (2008).
 - [26] S. Geburt et al., *Nanotechnology* **23**, 365204 (2012).
 - [27] F. Patolsky and C. M. Lieber, *Materials Today* **8**, 20 (2005).
 - [28] R. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikko, *Physical Review Letters* **72**, 416 (1994).
 - [29] L. Chen et al., *Physica Status Solidi (B)* **247**, 2522 (2010).
 - [30] U. Kaiser, L. Chen, S. Geburt, C. Ronning, and W. Heimbrodtt, *Nanoscale research letters* **6**, 228 (2011).
 - [31] R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Applied Physics Letters* **4**, 89 (1964).
 - [32] P. Buffat and J.-P. Borel, *Physical Review A* **13**, 2287 (1976).
 - [33] C. J. Barrelet, Y. Wu, D. C. Bell, and C. M. Lieber, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 11498 (2003).
 - [34] J. X. Ding et al., *Applied Physics Letters* **85**, 2361 (2004).
 - [35] M. Lin, T. Sudhiranjan, C. Boothroyd, and K. P. Loh, *Chemical Physics Letters* **400**, 175 (2004).
 - [36] S. Jebril et al., *Crystal Growth & Design* **10**, 2842 (2010).
 - [37] D. Stichtenoth, *Dimensionseffekte in Halbleiternanodrähten*, PhD thesis, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2008.
 - [38] S. Qadri, E. Skelton, D. Hsu, and A. Dinsmore, *Physical Review B* **60**, 9191 (1999).
 - [39] D. Stichtenoth, D. Schwen, S. Müller, C. Borchers, and C. Ronning, *Functional Properties of Nanostructured Materials* **223**, 407 (2006).
 - [40] C. Ronning et al., *Physica Status Solidi (B)* **247**, 2329 (2010).
 - [41] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler, *The Stopping and range of Ions in Matter*, Pergamnon Press New York, 2008.
 - [42] S. Geburt, *Lasing and ion beam doping of semiconductor nanowires*, PhD thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2013.
 - [43] C. Borschel and C. Ronning, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **269**, 2133 (2011).
 - [44] D. Stichtenoth, D. Schwen, S. Müller, C. Borchers, and C. Ronning, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **24**, 1356 (2006).
 - [45] C. Ronning, E. Carlson, and R. Davis, *Physics Reports* **351**, 349 (2001).
 - [46] P. Huang et al., *Vacuum* **83**, 797 (2009).
 - [47] T. Kryshtab et al., *Journal of Luminescence* **129**, 1677 (2009).
 - [48] J. K. Furdyna, *Journal of Applied Physics* **64**, R29 (1988).

- [49] D. Langer and S. Ibuki, *Physical Review* **138**, A809 (1965).
- [50] R. Boyn, *physica status solidi (b)* **148**, 11 (1988).
- [51] G. Dieke and H. Crosswhite, *Applied Optics* **2**, 675 (1963).
- [52] W. W. Anderson, *Physical Review* **136**, A556 (1964).
- [53] J.-C. Lee and D.-H. Park, *Materials Letters* **57**, 2872 (2003).
- [54] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Song, Z. Wang, and D. Yu, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **28**, 1 (2005).
- [55] Y. Wang, L. Zhang, C. Liang, G. Wang, and X. Peng, *Chemical Physics Letters* **357**, 314 (2002).
- [56] S. Park, H. Kim, C. Jin, and C. Lee, *Current Applied Physics* **12**, 499 (2012).
- [57] U. Kaiser, *Dipol-Dipol Transfer in Mangan-dotierten ZnS Nanodräten*, Diplomarbeit, 2010.
- [58] Y. V. Bochkov, Z. P. Ilyukhina, L. S. Lepnev, and V. F. Tunitskaya, *Journal of Applied Spectroscopy* **30**, 179 (1979).
- [59] Y. V. Bochkov, V. I. Demin, L. S. Lepnev, and T. V. F., *Journal of Applied Spectroscopy* **33**, 1311 (1981).
- [60] S. Gies, *Zeitaufgelöste Spektroskopie an ZnS:Tb Nanodräten*, Bachelorarbeit, 2011.
- [61] J. Vleck, *Journal of physical chemistry* **41**, 67 (1937).
- [62] W. Busse, H.-E. Gumlich, B. Meissner, and D. Theis, *Journal of Luminescence* **12/13**, 693 (1976).
- [63] L. Chen et al., *Journal of the Korean Physical Society* **53**, 2830 (2008).
- [64] O. Goede, W. Heimbrodt, and D. D. Thong, *Physica Status Solidi (B)* **126**, K159 (1984).
- [65] H.-E. Gumlich, *Journal of Luminescence* **23**, 73 (1981).
- [66] L. Chen, F. Brieler, M. Fröba, P. Klar, and W. Heimbrodt, *Physical Review B* **75**, 7 (2007).
- [67] M. Katiyar and A. H. Kitai, *Journal of Luminescence* **46**, 227 (1990).
- [68] M. Katiyar and A. H. Kitai, *Journal of Luminescence* **52**, 309 (1992).
- [69] M. Ihara, T. Igarashi, T. Kusunoki, and K. Ohno, *Journal of The Electrochemical Society* **147**, 2355 (2000).
- [70] R. N. Bhargava, *Journal of Luminescence* **70**, 85 (1996).
- [71] J. Bünzli and S. Eliseeva, *Basics of lanthanide photophysics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [72] H. S. Reehal, *Applied Physics Letters* **40**, 258 (1982).
- [73] F. Auzel, *Proceedings of the IEEE* **61**, 758 (1973).
- [74] V. Agekyan, N. Vasil'ev, and A. Serov, *Physics of the Solid state* **47**, 2162 (2005).

- [75] V. Agekyan and N. Vasil'ev, *Physics of the Solid state* **45**, 1435 (2003).
- [76] P. Jaszczyn-Kopec and J. Pinceaux, *Solid State Communications* **32**, 473 (1979).
- [77] W. Chen et al., *Journal of Applied Physics* **92**, 1950 (2002).
- [78] K. Mayrhofer, K. Hochberger, and W. Gebhardt, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **21**, 4393 (1988).
- [79] U. Kaiser et al., *Journal of Applied Physics* **113**, 073506 (2013).
- [80] R. E. Behringer, *The Journal of Chemical Physics* **29**, 537 (1958).
- [81] M. M. Kreitman and D. L. Barnett, *The Journal of Chemical Physics* **43**, 364 (1965).
- [82] K. S. Thomas, S. Singh, and G. H. Dieke, *The Journal of Chemical Physics* **38**, 2180 (1963).
- [83] J. B. Gruber, B. Zandi, H. J. Lozykowski, and W. M. Jadwisieniczak, *Journal of Applied Physics* **92**, 5127 (2002).
- [84] G. S. Ofelt, *The Journal of Chemical Physics* **38**, 2171 (1963).
- [85] J. Miklosz and R. Wheeler, *Physical Review* **153**, 913 (1967).
- [86] T. K. Tran et al., *Journal of Applied Physics* **81**, 2803 (1997).
- [87] J. Kingsley, J. Prener, and M. Aven, *Physical Review Letters* **14**, 136 (1965).
- [88] J. Shaffer and F. Williams, *Physica Status Solidi (B)* **38**, 657 (1970).
- [89] A. Mikami, T. Ogura, K. Taniguchi, M. Yoshida, and S. Nakajima, *Journal of Applied Physics* **64**, 3650 (1988).
- [90] S. Jiménez-Sandoval, a. López-Rivera, and J. Irwin, *Physical Review B* **68**, 054303 (2003).
- [91] G. Dolling, Lattice vibrations in crystals with the diamond structure, in *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, volume Vol. 2, page 37, 1963.
- [92] Y. Y. Luo, G. T. Duan, and G. H. Li, *Applied Physics Letters* **90**, 201911 (2007).
- [93] O. Brafman and S. Mitra, *Physical Review* **171**, 931 (1968).
- [94] C. Arguello, D. Rousseau, and S. Porto, *Physical Review* **181**, 1351 (1969).
- [95] J. H. Kim, H. Rho, J. Kim, Y.-J. Choi, and J.-G. Park, *Journal of Raman Spectroscopy* **43**, 906 (2012).
- [96] B. E. Sernelius, *Surface Modes in Physics*, Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH, 2001.
- [97] A. Cantarero, *Journal of Nanophotonics* **7**, 071598 (2013).
- [98] a. G. Milekhin et al., *Applied Physics A* **107**, 275 (2012).
- [99] Q. Xiong, J. Wang, O. Reese, L. C. Lew Yan Voon, and P. C. Eklund, *Nano Letters* **4**, 1991 (2004).
- [100] K. Adu, Q. Xiong, H. Gutierrez, G. Chen, and P. Eklund, *Applied Physics A* **85**, 287 (2006).

- [101] W. Nilsen, Physical Review **182**, 838 (1969).
- [102] J. Schneider and R. Kirby, Physical Review B **6**, 1291 (1972).
- [103] Y. Ding and Z. L. Wang, The Journal of Physical Chemistry B **108**, 12280 (2004).
- [104] D. Kim, P. Shimpi, and P.-X. Gao, Nano Research **2**, 966 (2010).
- [105] Y. Ding, X. D. Wang, and Z. L. Wang, Chemical Physics Letters **398**, 32 (2004).
- [106] H. Ruda and A. Shik, Biomedical Optics 2006 **19**, 1 (2006).
- [107] H. E. Ruda and a. Shik, Journal of Applied Physics **100**, 024314 (2006).
- [108] M. Cardona and G. Harbeke, Physical Review **137**, A1467 (1965).
- [109] C. Wang and B. Klein, Physical Review B **24**, 3417 (1981).
- [110] D. Aspnes and A. Studna, Physical Review B **27**, 985 (1983).
- [111] L. D. Landau, *Electrodynamics of Continous Media*, Pergamon Press, New York, 1984.
- [112] H. Ruda and a. Shik, Physical Review B **72**, 115308 (2005).
- [113] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber, Science (New York, N.Y.) **293**, 1455 (2001).
- [114] J. Wu, D. Zhang, Q. Lu, H. R. Gutierrez, and P. C. Eklund, Physical Review B **81**, 165415 (2010).
- [115] C. Ronning, C. Borschel, S. Geburt, and R. Niepelt, Materials Science and Engineering: R: Reports **70**, 30 (2010).
- [116] H. Arabell and A. Halperin, Physical Review **117**, 45 (1960).
- [117] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, and P. H. Holloway, Materials **3**, 2260 (2010).
- [118] S. J. Rosenthal, J. C. Chang, O. Kovtun, J. R. McBride, and I. D. Tomlinson, Chemistry & biology **18**, 10 (2011).
- [119] W. R. Algar, K. Susumu, J. B. Delehanty, and I. L. Medintz, Analytical chemistry **83**, 8826 (2011).
- [120] P. T. Tran, E. R. Goldman, G. P. Anderson, and J. M. Mauro, Physica Status Solidi (B) **229**, 427 (2002).
- [121] A. R. Clapp et al., Journal of the American Chemical Society **126**, 301 (2004).
- [122] Evident Technologies, Quantum Dot Nanomaterials for Research Specification Sheet , New York, USA (2006).
- [123] ATTO-TEC GmbH, Product Information , Siegen, Germany (2009).
- [124] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, Annual Review of Matertial Science **30**, 545 (2000).
- [125] H. Reiss, The Journal of Chemical Physics **19**, 482 (1951).
- [126] R. Hardman, Environmental Health Perspectives **114**, 165 (2006).
- [127] J. L. Pelley, A. S. Daar, and M. a. Saner, Toxicological sciences : an official journal of the Society of Toxicology **112**, 276 (2009).

- [128] N. Hildebrandt, ACS nano **5**, 5286 (2011).
- [129] W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, Chemistry of Materials **15**, 2854 (2003).
- [130] P. Reiss, M. Protière, and L. Li, Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany) **5**, 154 (2009).
- [131] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, S. D.J., and C. Kiely, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications , 1655 (1995).
- [132] F. Amin, D. a. Yushchenko, J. M. Montenegro, and W. J. Parak, Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry **13**, 1030 (2012).
- [133] D. Hühn et al., ACS Nano **7**, 3253 (2013).
- [134] C. J. J. den Ouden and R. W. Thomson, Journal of Colloid and Interface Science **143**, 77 (1991).
- [135] H. Sellers, Y. Shnidman, J. E. Eilerss, and R. M. Langmuir, Journal of the American Chemical Society **115**, 9389 (1993).
- [136] J. Fink, C. J. Kiely, D. Bethell, and D. J. Schiffrin, Chemistry of Materials **4756**, 922 (1998).
- [137] T. Klar et al., Physical Review Letters **80**, 4249 (1998).
- [138] X. Liu, M. Atwater, J. Wang, and Q. Huo, Colloids and surfaces. B, Biointerfaces **58**, 3 (2007).
- [139] Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, and Y. C. Cao, Journal of the American Chemical Society **128**, 12428 (2006).
- [140] Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, and Y. C. Cao, Journal of the American Chemical Society **130**, 15649 (2008).
- [141] Y. C. Cao and J. Wang, Journal of the American Chemical Society **126**, 14336 (2004).
- [142] T. Pellegrino, L. Manna, S. Kudera, and T. Liedl, Nano Letters **4**, 703 (2004).
- [143] F. Zhang et al., Small **7**, 3113 (2011).
- [144] A. V. Yakovlev et al., Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids **25**, 3232 (2009).
- [145] M. Fernández-Argüelles and A. Yakovlev, Nano Letters **7**, 2613 (2007).
- [146] C.-A. J. Lin et al., Small **4**, 334 (2008).
- [147] P. Wiesner and U. Heim, Physical Review B **11**, 3071 (1975).
- [148] R. Heitz, A. Hoffmann, and I. Broser, Physical Review B **49**, 14307 (1994).
- [149] M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson, and L. E. Brus, The Journal of Chemical Physics **96**, 946 (1992).
- [150] M. Nirmal, C. Murray, and M. Bawendi, Physical review. B, Condensed matter **50**, 2293 (1994).
- [151] A. Efros et al., Physical review. B, Condensed matter **54**, 4843 (1996).
- [152] M. Nirmal, D. Norris, M. Kuno, and M. Bawendi, Physical Review Letters **75**,

- 3728 (1995).
- [153] J. B. Stark, W. H. Knox, and D. S. Chemla, *Physical Review B* **46**, 7919 (1992).
 - [154] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova, and A. Mews, *Physical Review Letters* **88**, 137401 (2002).
 - [155] A. Efros, *Physical Review B* **46**, 7448 (1992).
 - [156] M. Chamarro, C. Gourdon, and P. Lavallard, *Physical Review B* **53**, 1336 (1996).
 - [157] U. Woggon, F. Gindele, O. Wind, and C. Klingshirn, *Physical Review B* **54**, 1506 (1996).
 - [158] O. Labeau, P. Tamarat, and B. Lounis, *Physical Review Letters* **90**, 257404 (2003).
 - [159] I. N. Bronstein and K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Harri Deutsch, 2005.
 - [160] E. Dulkeith, M. Ringler, T. A. Klar, and J. Feldmann, *Nano letters* **5**, 585 (2005).
 - [161] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, *Physical Review Letters* **96**, 113002 (2006).
 - [162] U. Raikar, V. Tangod, B. Mastiholi, and V. Fulari, *Optics Communications* **284**, 4761 (2011).
 - [163] E. Dulkeith et al., *Physical Review Letters* **89**, 203002 (2002).
 - [164] S. K. Ghosh, A. Pal, S. Kundu, S. Nath, and T. Pal, *Chemical Physics Letters* **395**, 366 (2004).
 - [165] G. Schneider et al., *Nano letters* **6**, 530 (2006).
 - [166] T. Niebling, F. Zhang, Z. Ali, W. J. Parak, and W. Heimbrodtt, *Journal of Applied Physics* **106**, 104701 (2009).
 - [167] P. H. Sher et al., *Applied Physics Letters* **92**, 101111 (2008).
 - [168] M. Tachiya and K. Seki, *Applied Physics Letters* **94**, 081104 (2009).
 - [169] K. Dunn, J. Derr, T. Johnston, M. Chaker, and F. Rosei, *Physical Review B* **80**, 035330 (2009).
 - [170] M. Nirmal, B. Dabbousi, and M. Bawendi, *Nature* **383**, 802 (1996).
 - [171] F. Cichos, C. Vonborczyskowski, and M. Orrit, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **12**, 272 (2007).
 - [172] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, a. Gallagher, and D. J. Nesbitt, *The Journal of Chemical Physics* **112**, 3117 (2000).
 - [173] P. Frantsuzov, M. Kuno, B. Janko, and R. Marcus, *Nature Physics* **4**, 519 (2008).
 - [174] I. Broser, H. Maier, and H.-J. Schukz, *Physical Review* **140**, A2135 (1965).
 - [175] M. P. Lisitsa, K. F. Gudymenko, V. N. Malinko, and S. F. Terekhova, *Physica Status Solidi (B)* **31**, 389 (1969).
 - [176] Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, and Y. C. Cao, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **15**, 3186 (2009).

- [177] G. Gryniewicz, M. Poenie, and R. Y. Tsien, *The Journal of biological chemistry* **260**, 3440 (1985).
- [178] A. Riedinger et al., *Small* (Weinheim an der Bergstrasse, Germany) **6**, 2590 (2010).
- [179] F. Zhang et al., *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **11**, 730 (2010).
- [180] D. J. D. Aberasturi et al., *Chemistry of Materials* **24**, 738 (2012).
- [181] A. Z. Abbasi et al., *ACS nano* **5**, 21 (2011).
- [182] S. H. Mihindukulasuriya, T. K. Morcone, and L. B. McGown, *Electrophoresis* **24**, 20 (2003).
- [183] U. Resch-Genger and M. Grabolle, *Nature Methods* **5**, 763 (2008).
- [184] R. Nothdurft, P. Sarder, S. Bloch, J. Culver, and S. Achilefu, *Journal of microscopy* **247**, 202 (2012).
- [185] M. J. Ruedas-Rama, A. Orte, E. a. H. Hall, J. M. Alvarez-Pez, and E. M. Talavera, *Chemical communications* (Cambridge, England) **47**, 2898 (2011).
- [186] M. J. Ruedas-Rama, A. Orte, E. a. H. Hall, J. M. Alvarez-Pez, and E. M. Talavera, *The Analyst* **137**, 1500 (2012).
- [187] A. Striolo, J. Ward, and J. Prausnitz, *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 5500 (2002).
- [188] M. Kubista, R. Sjoback, S. Eriksson, and B. Albinsson, *Analyst* **119**, 417 (1994).
- [189] K. Tohda, H. Lu, and Y. Umezawa, *Analytical chemistry* **73**, 2070 (2001).
- [190] J. Rao, A. Dragulescu-Andrasi, and H. Yao, *Current opinion in biotechnology* **18**, 17 (2007).
- [191] J. Liu et al., *ACS nano* **4**, 2755 (2010).
- [192] T. Preston et al., *Journal of the American Chemical Society* **128**, 13320 (2006).
- [193] M. Tachiya, *Chemical Physics Letters* **33**, 289 (1975).
- [194] S. Sadhu, M. Tachiya, and A. Patra, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 19488 (2009).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema der Zustandsdichte für das freie Elektronengas in unterschiedlichen Dimensionen.	6
2.2	Darstellung einer Lösung der Schrödingergleichung für Elektronen in einem eindimensionalen Gitter in der ersten Brillouin-Zone.	8
2.3	Darstellung einer optischen Anregung und der exzitonen Zustände in einem Halbleiter.	9
3.1	Schematischer Aufbau für zeitaufgelöste Messungen	16
3.2	Schematischer Aufbau der Mikroskopie PL mit Weißlicht Beleuchtung.	17
3.3	Schematischer Aufbau der Mikroskopie PL mit Laseranregung	19
3.4	Typisches zeitaufgelöstes Spektrum und daraus resultierende Transiente	20
3.5	Schematischer Aufbau des Ramanmikroskops an der University of Bath.	21
3.6	Skizze des verwendeten Aufbaus für PLE- und PL-Messungen.	22
4.1	Wachstum und Implantation der ZnS-Nanodrähte.	25
4.2	Integrierte Lumineszenzspektren für terbium- respektive mangandotierte ZnS-Nanodrähte bei 10 K	26
4.3	Lumineszenzspektren für mangan- respektive terbiumdotierte ZnS-Nanodrähte bei 10 K zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung.	27
4.4	Abklingverhalten unterschiedlicher Terbiumzustände von Tb dotierten ZnS-Nanodrähten bei 10 K	28
4.5	Zeitliches Abklingen der Mangan- und Terbiumlumineszenz von unterschiedlich stark dotierten ZnS-Nanodrähten bei 10 K.	30
4.6	Abklingverhalten der Manganlumineszenz von verschieden stark dotierten ZnS-Nanodrähten für unterschiedliche Anregungsleistungen bei 10 K	33
4.7	Die aus dem modifizierten Förstermodell bestimmte Killerdichte n_{eff} aufgetragen gegen die verwendete Anregungsleistung.	34
4.8	Temperaturabhängiges Abklingverhalten von ZnS:Mn Nanodrähten mit unterschiedlichen Mangankonzentrationen.	36
4.9	Weißlichtaufnahmen von ZnS:Tb Nanodrähten mit $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$, welche mit dem mikroskopischen Aufbau gemacht wurden.	38
4.10	Abklingkurve der Terbiumlumineszenz von dotierten ZnS-Nanodrähten mit einer Konzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ für eine unterschiedliche Anzahl an Drähten.	39
4.11	Photolumineszenzspektrum von terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten mit einer Konzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ bei 10 K.	41
4.12	PLE-Spektren von terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten mit einer Konzentration von $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ bei unterschiedlichen Temperaturen für jeweils zwei Detektionswellenlängen.	42

4.13	Temperaturverlauf der integrierten Intensität aus den PLE Messungen an terbiumdotierten ZnS-Nanodrähten mit $x_{\text{Tb}} = 4 \times 10^{-3}$ für unterschiedliche Übergänge.	43
4.14	Ramanspektren eines einzelnen ZnS-Nanodrahts auf einem Siliziumsubstrat unter verschiedenen Anregungswellenlängen.	44
4.15	Weißlichtaufnahme und Ramanintensität einzelner ZnS-Nanodrähte. . .	45
4.16	Skizze der Versuchsgeometrie für die polarisationsabhängigen Ramanmessungen.	47
4.17	Polarisationsabhängige Ramanmessungen unter 325 nm Anregung an einem einzelnen ZnS-Nanodraht.	48
4.18	Skizze der Energietransferprozesse, welche für die Monte-Carlo-Simulation berücksichtigt wurden.	50
4.19	Abklingverhalten der Manganlumineszenz für schwach dotierte ZnS-Nanodrähte mit einer Monte-Carlo-Simulation der Besetzung. . . .	52
4.20	Anpassung der Monte-Carlo-Simulation an das Abklingverhalten mangan-dotierter ZnS-Nanodrähte mit einer Konzentration von $x_{\text{Mn}} = 4 \times 10^{-5}$ für unterschiedlichen Bedingungen.	53
4.21	Monte-Carlo-Simulation der Besetzungszahl für stark dotierte ZnS-Nanodrähte bei unterschiedlichen Anfangsbesetzungen und fester Killerzentrenkonzentration.	55
4.22	Monte-Carlo-Simulation der Besetzungszahl für stark dotierte ZnS-Nanodrähte bei unterschiedlichen Anfangsbesetzungen unter Berücksichtigung des Effekts der Selbstlöschung.	57
4.23	Abklingverhalten der Manganlumineszenz von stark dotierten ZnS-Nanodrähten bei unterschiedlichen Bedingungen mit entsprechender Monte-Carlo-Simulation.	59
5.1	TEM-Aufnahme und optische Charakterisierung der CdSe/ZnS-QDs. . .	65
5.2	TEM-Aufnahme und Absorptionsspektrum der hergestellten AuNPs. . .	66
5.3	Schema des mehrstufigen Herstellungsprozess von mangan-dotierten CdS/ZnS-QDs.	67
5.4	Skizze der Synthese des amphiphilen Polymers und anschließender Funktionalisierung mit ATTO590-Farbstoffmolekülen.	68
5.5	Skizze zur Beschichtung von Nanopartikeln mit einem amphiphilen Polymer.	69
5.6	Bilder zu der Trennung von polymerumhüllten QDs und AuNPs von leeren Polymierzellen durch Gel-Elektrophorese.	70
5.7	Schema der energetischen Niveaus in einem QD und einem QD-Farbstoffkonjugat.	72
5.8	Spektrum und zeitliches Abklingen der Farbstoff-PL für ATTO590-Farbstoffmoleküle an AuNPs und in leeren Polymierzellen.	76
5.9	Normierte Lumineszenzspektren und zeitliches PL-Abklingen von QD, ATTO590 und QD-ATTO590-Konjugat.	77
5.10	Lumineszenzspektren und -abklingen für mangan-dotierte und undotierte CdS/ZnS-QDs.	79

5.11	Normierte PL- und Absorptionsspektren für unterschiedliche Farbstoffmoleküle mit entsprechendem Zeitverhalten.	80
5.12	PL-Spektren und zeitliches Abklingen der PL für unterschiedliche mandotierte QD-Farbstoffkonjugate.	81
5.13	Spektraler Überlapp und Abklingverhalten für unterschiedlich große CdSe/ZnS-QDs mit gebundenen ATTO590-Farbstoffmolekülen.	84
5.14	Absorption und Emission des ATTO590-Farbstoffs und der CdSe/ZnS-QDs mit den gemessenen Transienten von Farbstoff, Quantenpunkt und dem Farbstoff-Quantenpunktkonjugat	85
5.15	Theoretisch berechnetes Lumineszenzabklingen für eine Mischung aus schnellem und langsamem Farbstoff.	88
5.16	Abklingkurven der Farbstofflumineszenz für unterschiedliche Mischungsverhältnisse von ATTO590-Farbstoffmolekülen an AuNPs und QDs. . .	89
5.17	Theoretische Abklingkurven der QD-PL für eine unterschiedliche Anzahl an Farbstoffmolekülen in der Hülle der QDs unter der Annahme verschiedener Modellsysteme.	96
5.18	Abklingkurven der QD-PL für Konjugate ohne Farbstoffmoleküle und mit einer nominellen Farbstoffkonzentration von 0,6 % im Vergleich. . .	97
5.19	Abklingverhalten der QD-PL von QD-Farbstoffkonjugaten mit unterschiedlicher nomineller Farbstoffkonzentration.	99
5.20	Extinktionsspektren der QD-Farbstoffkonjugate für unterschiedliche Farbstoffkonzentration und daraus bestimmte Farbstoffanzahl.	100
5.21	Normierte Lumineszenzspektren für CdSe/ZnS-QDs mit unterschiedlicher Größe und Absorptionsspektrum des ATTO590-Farbstoffs.	102
5.22	Lumineszenzabklingen der CdSe/ZnS-QDs von QD-Farbstoffkonjugaten mit respektive ohne ATTO590-Farbstoff für unterschiedlich große QDs. .	103

Tabellenverzeichnis

5.1	Anteile der unterschiedlichen Farbstoffkonjugate in verschiedenen Mischungen von QD-Farbstoff- und AuNP-Farbstoffkonjugaten.	90
5.2	Für den Energietransfer in QD-Farbstoffkonjugaten bestimmte Größen in Abhängigkeit der nominellen Farbstoffkonzentration für CdSe/ZnS-QDs mit einer Größe von 2,6 nm.	101
5.3	Parameter der Anpassung des QD-Lumineszenzabklingens für CdSe/ZnS-QD-Farbstoffkonjugate mit unterschiedlichen QD-Größen. .	103

Wissenschaftliche Beiträge

Veröffentlichungen

- U. Kaiser, D. Jimenez de Aberasturi, M. Vázquez-González, C. Carrillo-Carrion, T. Niebling, W. J. Parak, and W. Heimbrodtt, *Determining the exact number of dye molecules attached to colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots in FRET assemblies*, submitted in 2014
- K. Kantner, S. Ashraf, S. Carregal Romero, C. Carrillo-Carrion, M. Collot, P. del Pino, W. Heimbrodtt, D. Jimenez de Aberasturi, U. Kaiser, L. Kazakova, M. Lelle, N. Martinez, J. M. Montenegro, M. Nazarenus, B. Pelaz, K. Peneva, P. R. Gil, N. Sabir, L. M. Schneider, G. B. Sukhorukov, M. Vasquez, F. Yang, and W. J. Parak, *Particle-based optical sensing of intracellular ions at the example of calcium - what are the experimental pitfalls?*, Small, accepted in 2014
- S. Geburt, M. Lorke, A. L. da Rosa, T. Fraunheim, R. Röder, T. Voss, U. Kaiser, W. Heimbrodtt, and C. Ronning, *Intense Intrashell Luminescence of Eu-Doped Single ZnO Nanowires at Room Temperature by Implantation Created Eu-O_i Complexes*, Nano Letters **14**, 4523 (2014)
- U. Kaiser, D. Jimenez de Aberasturi, R. Malinowski, F. Amin, W. J. Parak, and W. Heimbrodtt, *Multiplexed measurements by time resolved spectroscopy using colloidal CdSe/ZnS quantum dots*, Applied Physics Letters **104**, 041901 (2014)
- S. Geburt, R. Röder, U. Kaiser, L. Chen, M.-H. Chu, J. Segura-Ruiz, G. Martinez-Criado, W. Heimbrodtt, and C. Ronning, *Intense intra-3d luminescence and waveguide properties of single Co-doped ZnO nanowires*, Physica Status Solidi RRL **7**, 886 (2013)
- U. Kaiser, S. Gies, S. Geburt, F. Riedel, C. Ronning, and W. Heimbrodtt, *Luminescence and energy transfer processes in ensemble and single Mn or Tb doped ZnS nanowires*, Journal of Applied Physics **113**, 073506 (2013)
- U. Kaiser, L. Chen, S. Geburt, C. Ronning, and W. Heimbrodtt, *Defect induced changes in the excitation transfer dynamics in ZnS/Mn nanowires*, Nanoscale Research Letters **6**, 228 (2011)

Konferenzen und Seminare

Vorträge

- GRK1782 – Seminar 2014, San Sebastián, Spanien:
U. Kaiser, N. Sabir, C. Carrillo-Carrion, M. L. Schneider, W. J. Parak, and W. Heimbrodt,
Multiplexing with Mn doped Quantumdots
- GRK1782 – Seminar 2013, Hofheim:
U. Kaiser, D. Jimenez de Aberasturi, F. Amin, W. J. Parak, and W. Heimbrodt,
Multiplexed sensing with CdSe/ZnS Quantum Dots
- The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (II-VI 2013), Nagahama, Japan:
U. Kaiser, D. Jimenez de Aberasturi, F. Amin, W. J. Parak, and W. Heimbrodt,
Energy transfer in colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots for Multiplex Sensing
- DPG Frühjahrstagung – Sektion Kondensierte Materie 2013, Regensburg:
U. Kaiser, D. Jimenez de Aberasturi, F. Amin, W. J. Parak, and W. Heimbrodt,
Energy transfer in colloidal core-shell quantum dots
- GRK1782 – Auftaktveranstaltung 2012, Rauischholzhausen:
U. Kaiser, S. Gies, S. Geburt, F. Riedel, C. Ronning, and W. Heimbrodt,
Energy transfer in ZnS nanowires doped with Mn and Tb
- EGC –Electron-Electron Interactions in Solids– Seminar 2011, Ráckeve, Ungarn:
U. Kaiser, T. Niebling, L. Chen, D. Stichtenoth, S. Geburt, F. Riedel, and W. Heimbrodt,
Energy transfer in doped ZnS nanowires
- DPG Frühjahrstagung – Sektion Kondensierte Materie 2011, Dresden:
U. Kaiser, L. Chen, S. Geburt, C. Ronning, and W. Heimbrodt,
Energy transfer dynamics of the Mn 3d⁵ luminescence in ZnS:Mn nanostructures

Poster

- International Summer School „Semiconductor Interfaces“ – Methods and Model Systems: San Sebastián, Spanien:
U. Kaiser, M. Wilhelm, N. Sabir, M. Schneider, P. Del Pino, C. Carrillo-Carrion, W. J. Parak, and W. Heimbrodtt,
Energy transfer characteristics in Mn doped CdS/ZnS quantum dots
- Materialforschungstag Mittelhessen 2014, Gießen:
U. Kaiser, M. Wilhelm, N. Sabir, P. Del Pino, C. Carrillo-Carrion, W. J. Parak, and W. Heimbrodtt,
Energy transfer characteristics in Mn doped CdS/ZnS quantum dots
- Materialforschungstag Mittelhessen 2012, Marburg:
U. Kaiser, S. Gies, L. Chen, S. Geburt, C. Ronning, and W. Heimbrodtt,
Energy transfer dynamics of the Mn 3d⁵ and Tb 4f⁸ luminescence in ZnS:Mn and ZnS:Tb nanostructures
- DPG Frühjahrstagung – Sektion Kondensierte Materie 2012, Berlin:
U. Kaiser, S. Gies, L. Chen, S. Geburt, C. Ronning, and W. Heimbrodtt,
Energy transfer dynamics of the Mn 3d⁵ and Tb 4f⁸ luminescence in ZnS:Mn and ZnS:Tb nanostructures
- Materialforschungstag Mittelhessen 2011, Gießen:
U. Kaiser, L. Chen, S. Geburt, C. Ronning, and W. Heimbrodtt,
Energy transfer characteristics of Mn doped ZnS nanowires and belts
- Materialforschungstag Mittelhessen 2010, Marburg:
U. Kaiser, L. Chen, S. Geburt, C. Ronning, and W. Heimbrodtt,
Defect induced changes of the Mn 3d⁵ luminescence in ZnS:Mn nanowires
- DPG Frühjahrstagung – Sektion Kondensierte Materie 2010, Regensburg:
U. Kaiser, L. Chen, S. Geburt, C. Ronning, and W. Heimbrodtt,
Defect induced changes of the Mn 3d⁵ luminescence in ZnS:Mn nanowires

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die am erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit mehr oder weniger direkt beteiligt waren. Dafür sind sowohl die verschiedenen Beiträge im universitären Umfeld wichtig, aber auch die Unterstützung außerhalb davon.

- Zuallererst möchte ich Prof. Dr. Wolfram Heimbrodt für meine Aufnahme in seine Arbeitsgruppe danken. Seine offene Tür lädt stets dazu ein, ihn bei Problemen um Rat zu fragen. Die dadurch entstandenen Ideen und Diskussionen haben einen wesentlichen Anteil an dem erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit.
- Prof. Dr. Parak danke ich für die äußerst produktive Kooperation mit seiner gesamten Arbeitsgruppe und dem regen Austausch von Wissen und Ideen.
- Prof. Dr. Carsten Ronning aus Jena möchte ich ebenfalls für die ertragreiche Zusammenarbeit mit seinem Lehrstuhl danken.
- Prof. Dr. Kerstin Volz möchte ich dafür danken mir die Möglichkeit gegeben zu haben, mich als Kollegiat im GRK1782 zu engagieren und die damit verbunden Privilegien zu erfahren.
- Prof. Dr. John Davies und Dr. Daniel Wolverson möchte ich für die Möglichkeit danken, an der University of Bath ramanspektroskopische Messungen durchzuführen und darüber hinaus auch die englische Gastfreundschaft kennenzulernen.
- An dieser Stelle möchte ich auch der DFG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des GRK1782 danken.
- Besonderer Dank gilt natürlich auch der gesamten Arbeitsgruppe Heimbrodt für die stete Unterstützung. Das hilfsbereite und immer freundliche Klima in der Gruppe führte nicht nur zu wissenschaftlichen Erfolgen, sondern auch zu viel Freude während und nach der Arbeit. Dafür danke ich Steffi, Manuel, Moritz, Kasi, Toady, Robert, Greg, Willi, Ingo, Mikko, Johannes, Johann und Limei.
- Für die Herstellung und Dotierung der hier untersuchten ZnS-Nanodrähte möchte ich mich speziell noch bei Sebastian Geburt und Franziska Riedel bedanken. Die regelmäßigen Treffen waren nicht nur wegen des fachlichen Austauschs immer eine willkommene Abwechslung.
- Ganz besonders möchte ich mich auch noch bei Dorleta, Faheem, Nadeem und Carolina für die überaus verlässliche Synthese der hier untersuchten Quantenpunkte bedanken. Die motivierte Art mit meinen Einfällen umzugehen und auch die kompetente Beantwortung meiner Fragen hat mir nicht nur fachlich weitergeholfen, sondern auch oft Freude an der Arbeit bereitet.
- Für die fachmännische Hilfe und Herstellung verschiedenster Bauteile möchte ich auch den mechanischen Werkstätten des Fachbereichs danken. Besonderer Dank gilt dabei Rudi, der nicht nur der erste Ansprechpartner bei Problemen jeglicher Art ist, sondern auch immer dann zur Stelle ist, wenn das Kind schon in den Brunnen gefallen ist.

- Auch dem Elektroniklabor des Fachbereichs will ich meinen Dank ausdrücken. Auf die fachliche Kompetenz, aber auch den freundlichen Umgang dort ist immer Verlass.
- Den verschiedenen Sekretariaten am Fachbereich möchte ich auch für die kompetente Hilfe in allen organisatorischen Angelegenheiten danken. Ganz besonders erwähnen möchte ich hierbei Anne Ehlers, mit deren freundlichen und tatkräftigen Unterstützung man immer rechnen kann.
- Für die schöne und vor allem lustige Zeit in Marburg und die freundschaftliche Unterstützung möchte ich natürlich auch der alten „Gang“ danken. Danke an Martin, Wiebke, André, Nico, Thomas, Gina und vor allem an Kristina für ihre Hilfe und die Motivation auf den letzten Metern.
- Danke auch an Felix für seine Unterstützung außerhalb des universitären Alltags und seine langjährige Freundschaft.
- Für die Unterstützung und den Rückhalt in den letzten Jahren möchte ich mich auch ganz besonders bei Janina bedanken.
- Zu guter Letzt gilt mein Dank natürlich den Menschen, die sich immer bedingungslos auf meine Seite gestellt haben und auf deren Unterstützung ich mich immer verlassen kann: Meiner Familie!